DARSTELLUNG UND DYNAMISCHE ESR-UNTERSUCHUNGEN VON 4-[(MONO- BZW. DI-ORGANYL-AMINO)-METHYL]-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Volker Fischer

aus Eislingen

1981

81 399

DARSTELLUNG UND DYNAMISCHE ESR-UNTERSUCHUNGEN VON 4-[(MONO- BZW. DI-ORGANYL-AMINO)-METHYL]-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Volker Fischer

aus Eislingen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. November 1981

Dekan: Professor Dr. E. Reinhard

1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Scheffler

2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Jung

Abstract

FISCHER, VOLKER:

DARSTELLUNG UND DYNAMISCHE ESR-UNTERSUCHUNGEN VON 4-[(MONO-BZW.DI-ORGANYL-AMINO)-METHYL]-2,6-DI-TERT.-BUTYL-PHENOXYLEN

In der vorliegenden Arbeit wurde das 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol und verschiedene 4-[(Mono-bzw. Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole dargestellt und deren Oxidationsprodukte, die entsprechenden Aroxyle, ESR-spektroskopisch untersucht.

Die Auswertung der Spektren und der Vergleich mit theoretischen Daten ermöglichte es, sowohl die Geometrie der thermodynamisch stabilen Formen näher zu bestimmen, als auch Rotationsbarrieren für die gehinderte Rotation der para-Substituenten um die C_p-C_α Bindung zu ermitteln. Des weiteren gelang es die Hyperkonjugations-parameter B_2^H und B_2^N abzuschätzen.

Die in vielen Spektren auftretenden alternierenden Linienbreiten ließen sich auf ein dynamisches Gleichgewicht zurückführen, dem Rotationsübergänge um die $C_\alpha-N$ Bindung bzw. Stickstoffinversionen zugeordnet werden konnten. Durch Linienformanalysen ist es bei den Verbindungen, für die die erforderlichen spektralen Parameter experimentell zugänglich waren, gelungen, freie Aktivierungsparameter, für die mit der ESR-Methode wohl erstmals vermessenen Inversionsprozesse, zu bestimmen.

Eine Gegenüberstellung mit Inversionsdaten, die an strukturell vergleichbaren diamagnetischen Verbindungen mit Hilfe der Kernresonanz-Methode bestimmt wurden, läßt den Schluß zu, daß die Größe der Inversionsbarriere unabhängig ist vom Paramagnetismus der hier untersuchten Moleküle.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr.K.Scheffler in der Zeit vom Juni 1978 bis Februar 1981 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen durchgeführt.

Ich danke Herrn Professor Dr.Klaus Scheffler sowie Herrn Professor Dr.Hartmut B.Stegmann für die vielen Anregungen und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Darstellung und dynamische ESR-Untersuchungen von 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen

A	THEORETISCHER TEIL	
1.0	Einleitung und Problemstellung	1
2.0	Synthesen	9
2.1	Darstellung der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole	9
2.1.1	Verschiedene Synthesewege	9
2.1.2	Nebenreaktionen	12
2.2	Darstellung des 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols	15
2.3	Ausgangsverbindungen	15
2.3.1	Aminkomponente	15
2.3.2	Phenolkomponente	16
3.0	Strukturaufklärung	17
3.1	IR-Untersuchungen	17
3.2	Massenspektroskopie	19
3.3	^{1}H-NMR Spektroskopie	21
4.0	Dynamische Kernresonanz Untersuchungen	22
4.1	Temperaturabhängige Änderung im Habitus der ^{1}H-NMR Spektren	22
4.2	Bestimmung kinetischer Parameter durch ^{1}H-DNMR-Untersuchungen	26

5.0	ESR-Untersuchungen	31
5.1	Theoretische Grundlagen	31
5.1.1	Berechnung von $\langle\cos^2\theta\rangle_p$	31
5.1.2	Anwendungsbeispiele	35
5.1.2.1	Erläuterungen zu der gebrauchten Tabelle	35
5.1.2.2	Korrelation der Temperaturgradienten	36
5.2	Darstellung der Phenoxyle	37
5.3	Wahl des Lösungsmittels	37
5.4	Struktursicherung	38
5.5	g-Faktoren	41
5.6	Temperaturabhängigkeit der Kopplungen	41
5.6.1	meta-Protonen	43
5.6.2	Stickstoff und Methylenprotonen	43
5.6.2.1	Gehinderte Rotation um die C_p-C_α Bindung	43
5.6.2.2	Abschätzung des Hyperkonjugationsparameters B_2^N	44
5.6.2.3	Tieftemperaturkonformation	46
5.6.2.4	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rotation um C_p-C_α und der exakten Tieftemperaturkonformation	49
5.7	Temperaturabhängige Änderung im Habitus der ESR-Spektren	56
5.7.1	Ermittlung der thermodynamischen Daten	61
6.0	Zusammenfassung	68

B	EXPERIMENTELLER TEIL	
1.0	Allgemeines	70
1.1	Aufnahme der Spektren	70
1.2	Elementaranalysen	71
1.3	Durchführung der E S R -Messungen	71
2.0	Darstellung der Verbindungen	71
2.1	Ausgangsverbindungen	72
2.1.1	Synthese des 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyds	72
2.1.2	Synthese des 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-alkohols	73
2.1.3	Synthese des 4-Brommethyl-2,6-di-tert-butyl-phenols	74
2.1.4	Synthese von N-Benzyl-acetamid	75
2.1.5	Synthese von N-Ethyl-benzylamin	75
2.2	Darstellung der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole	76
2.2.1	Syntheseweg 1	76
2.2.2	Syntheseweg 2	77
2.3	Synthese von 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol	78
3.0	Spektroskopische Daten zur Struktur-aufklärung	81
3.1	I R - Spektren	81
3.2	Massenspektroskopische Daten	82
3.3	^{1}H-NMR Daten	83

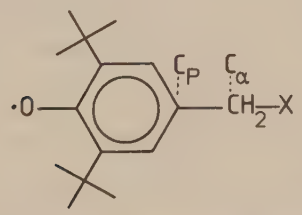
4.0	ESR-spektroskopische Daten der untersuchten Phenoxyle und die Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen	87
5.0	Kinetische Daten der ^{1}H-NMR Untersuchungen	97
C	LITERATURVERZEICHNIS	98

A THEORETISCHER TEIL

1.0 Einleitung und Problemstellung

Es ist bekannt, daß mit Hilfe der Kernresonanz Untersuchungen hinsichtlich der Konformation und Konfiguration von Molekülen durchgeführt werden können[1]. Da aber auch die Elektronenspinresonanz, bei der die Größe der Kopplungen sowohl von der Elektronenverteilung als auch von der Geometrie des Radikalmoleküls abhängig ist, hervorragend für die Beobachtung von intramolekularen Beweglichkeiten an paramagnetischen Verbindungen geeignet ist[2], sollte in der vorliegenden Arbeit versucht werden mit diesem Verfahren Inversions-und Rotationsübergänge zu untersuchen. Von Vorteil erscheint bei der ESR-Methode, daß die experimentell beobachtbaren Kopplungen, die in der Größenordnung von einigen Hertz in der Kernresonanz liegen, in das MHz-Gebiet verschoben sind. Dadurch lassen sich weit schnellere Vorgänge (Zeitskala $\tau = 10^{-7}$ s) nachweisen.

Zu diesem Zweck sollen in der vorliegenden Arbeit 4-[(Mono- bzw. Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole (X = $-N(R)_2$) und 4-[(Tri-alkyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole* (X = $-N^{+}(R)_3$) dargestellt, und deren Oxidationsprodukte ESR-spektroskopisch untersucht werden.



X = $N(R)_n$
n = 2,3

* Systematischer Name: N-Trialkyl-4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-benzylammoniumjodide

Auf Grund der fehlenden Mesomeriemöglichkeit des para-ständigen Substituenten mit dem Phenoxylsystem ist eine bei sämtlichen Verbindungen dieser Art gleichbleibende Spindichtenverteilung zu erwarten. Durch das Fehlen einer Spindichte am Methylenkohlenstoff ergeben sich für die Kopplungen dieses Radikaltyps folgende Beziehungen:

meta-Protonen	$a_m = Q^H \rho_m$	(1)
Methylenprotonen	$a_H = B_2^H \rho_p \langle \cos^2 \theta_H \rangle$	(2)
Stickstoffkern	$a_N = B_2^N \rho_p \langle \cos^2 \theta_N \rangle$	(3)

Hierbei bezeichnet ρ die Spindichten, Q und B die π-σund Hyperkonjugationsparameter, θ den in Abb.1 skizzierten Hyperkonjugations- oder Torsionswinkel. Die für die Hyperkonjugationswechselwirkung eventuell zusätzlich auftretenden B_0^X Glieder werden hier wegen ihrer geringen Beträge unterdrückt.

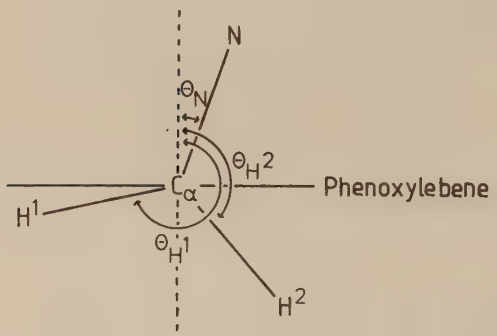
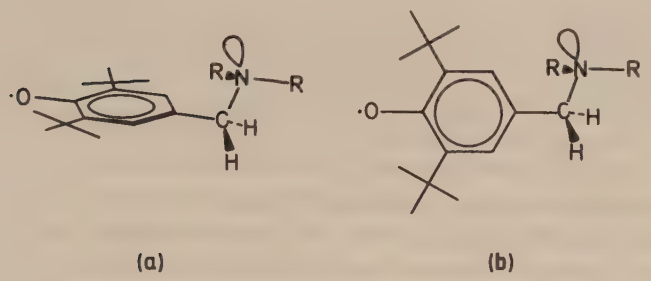


Abb.1: Erläuterung zum Winkel θ

Da , wie auch aus Abb.1 hervorgeht, mit den beiden Methylenprotonen einerseits und dem Stickstoff andererseits gleich zwei geeignete Sonden zur Verfügung stehen, erscheint dieser Verbindungstyp für derartige Untersuchungen besonders geeignet.

Liegt keine freie Rotation des Phenoxylrings relativ zu dem para-Substituenten vor, sind als mögliche thermodynamisch stabile Formen der in Frage kommenden Moleküle bei tiefer Temperatur die zwei Konformationen (a) und (b) denkbar.



(a) (b)

Abb.2: Schema der zwei energetisch günstigsten Konformationen

Einmal kann die quasi-senkrechte Anordnung der C–N-Bindung zur Phenoxylebene (a) die energetisch günstigste Geometrie darstellen, zum anderen wäre eine coplanare Lage der C–N-Bindung mit der Knotenebene der π-Elektronen (b) zu diskutieren. Da der Substituent bei Erhöhung der Temperatur in Schwingung gerät oder um die C_p–C_α-Achse rotiert, sollte eine Entscheidung auf Grund der Temperaturabhängigkeit der ESR-spektroskopischen Daten a_N und a_H gelingen. Bei freier Rotation sind alle Winkel gleich wahrscheinlich und es ergibt sich für

$$\langle \cos^2\theta \rangle = 1/2\pi \int_{\theta=0}^{2\pi} \cos^2\theta \, d\theta = 0.5$$

Durch die Änderung des in die Kopplung eingehenden Winkels θ erwartet man also ausgehend von den Werten $\langle \cos^2\theta_N \rangle \simeq 1$ ($\theta_N = 0^\circ$) und $\langle \cos^2\theta_H \rangle \simeq 0.25$ ($\theta_H = 60^\circ$) der Gleichgewichtslage (a), für die Stickstoffkopplung eine negative und für die Kopplung der

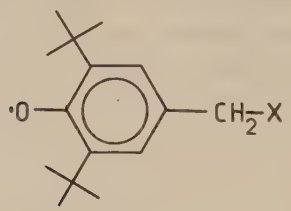
Methylenprotonen eine positive Temperaturabhängigkeit.

$$\frac{da_N}{dT} < 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{da_H}{dT} > 0$$

Der Gleichgewichtslage (b) müßten die entgegengesetzten Vorzeichen entsprechen.

Des weiteren sollte versucht werden, die Größe einer möglichen Rotationsbarriere um die C_p–C_α-Bindung abzuschätzen. Dies sollte durch einen Vergleich der experimentellen Temperaturabhängigkeiten mit theoretisch berechneten Werten möglich sein. Für große Hinderungsenergien sind nur kleine Änderungen von θ zu erwarten ($da/dT \Rightarrow 0$). Der Substituent führt nur kleine Schwingungen um die jeweilige Gleichgewichtslage aus. Ebenso sollte für den Fall der im ganzen Temperaturbereich freien Rotation , welcher einer kleinen Hinderungsenergie entspricht, $da/dT = 0$ sein. Zwischen diesen beiden Extremen ist mit einer mehr oder weniger großen Steigung ($da/dT \neq 0$) zu rechnen. Der para-Substituent geht von einer starren Konformation bei tiefen Temperaturen allmählich zu einer freien Rotation über.

Mit der gleichen Zielsetzung synthetisierten und untersuchten K.Scheffler et al. in früheren Arbeiten Phenoxyle mit Alkylgruppen[3], Äthern[3] und Phosphoniumsalzen[4] als X-Substituenten.



X = Alkyl
= -O-R
= $-P^+(R)_3$

Mit Ausnahme des 4-Methyl substituierten Phenoxyls (X=H), dessen Methylprotonen keine Temperaturabhängigkeit der Kopplung zeigen, stellten sie auf Grund des Temperaturgradienten bei allen anderen

Verbindungen eine Hinderung der Rotation fest. Das Hinderungspotential, für welches sich Werte zwischen 2,9 und 75,3 kJ/mol ergaben, führten sie im wesentlichen auf eine sterische Wechselwirkung des Phenoxylteiles mit seinem para-Substituenten zurück.

X		-H	-φ	$-CH_3$	$-CH_2-CH_3$	$-C(CH_3)_3$
V	kJ/mol	0.0	2,9	4,2	5,4	75,3

Aus dem Vorzeichen der ESR-spektroskopischen Daten konnten sie als Tieftemperaturform für die alkyl und phosphonium substituierten Verbindungen durchweg die Konformation (a) und für die mit Äthern substituierten Moleküle Konformation (b) ermitteln.

Als weiteres Ergebnis ihrer Untersuchungen konnten sie bei Verbindungen mit zwei ungleichen Substituenten am Phosphor oder β-C-Atom einen sogenannten "Two Jump" Prozeß[5] beobachten. Verbunden mit einer Variation der Linienbreite der mittleren Signale geht das Triplett der Methylenprotonenkopplung unterhalb einer Koaleszenztemperatur T_c in ein Quartett über, welches aus einer Nichtäquivalenz der beiden Methylenprotonen herrühren muß ($a_H{}^1 \neq a_H{}^2$). Schematisch wird dieses Verhalten in Abb.3 dargestellt.

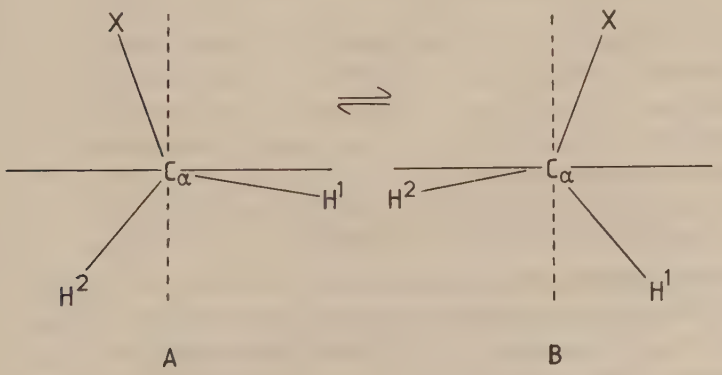


Abb.3: Unterhalb einer Koaleszenztemperatur werden die unterschiedlichen Kopplungen einzelner Protonen sichtbar

Die für die Gleichgewichtslage (a) skizzierte Geometrie ist geringfügig verdreht und durch Rotation um die C_p-C_α-Bindungsachse können die Kopplungen der beiden Protonen ineinander übergehen. Im Experiment nachweisbar wird solch ein Prozeß, wenn die Geschwindigkeit k vergleichbar mit der Kopplungsdifferenz Δa ist. Die den durch die verschiedenen Quantenzahlen der Kerne m_i charakterisierten Spinzuständen entsprechenden ESR-Komponenten der beiden Spezies A und B sind in der Abb.4 schematisch dargestellt.

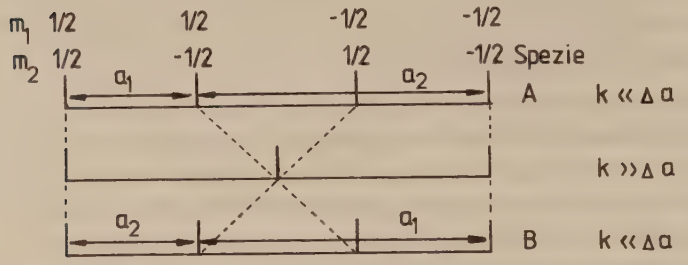


Abb.4: Schema zur Linienverschiebung beim "Two Jump" Prozeß zweier Kerne mit I = 1/2 (m_1 u. m_2 = magnetische Quantenzahlen, Δa in Frequenzeinheiten)

Wie dem Strichspektrum zu entnehmen ist, sind die beiden äußeren Komponenten unabhängig von der Lebensdauer der Spezies und bleiben auch bei einem Austausch der Kopplungen scharf. Für die beiden mittleren Komponenten resultiert aus deren Lageverschiebung eine Verbreiterung deren Maximum bei $k_c = 6{,}22 \times \Delta a^*$ liegt. Im Gegensatz zur Kernresonanz, bei der sämtliche Komponenten von der Dynamik beeinflußt werden, sind in der Elektronenspinresonanz sowohl die unbeeinflußten Linienbreiten als auch eventuell auftretende Kopplungen, die unabhängig von der Dynamik sind, bei jeder Temperatur zugänglich. Die für solche Übergänge in Frage kommenden Konformeren sind in Abb.5 schematisch als Newman-

*Δa ist in diese Formel in "Gauß" einzusetzen, k_c ergibt sich dann in Einheiten von MHz.

Projektion dargestellt. Aus energetischen Gründen wird eine gestaffelte Konformation angenommen.

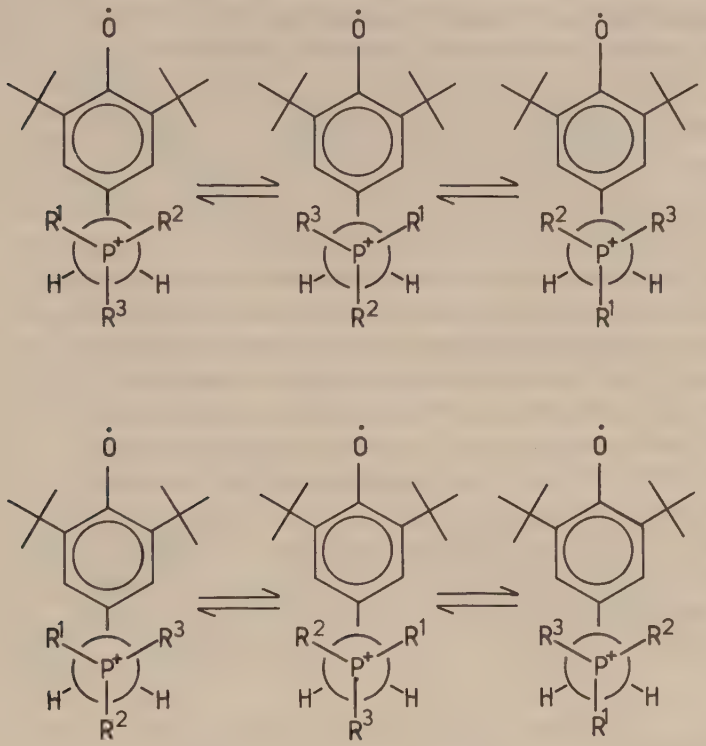


Abb.5: Schematische Darstellung der möglichen Isomeren am Beispiel der mit X=Phosphonium substituierten Verbindungen

Sind $R^1 \neq R^2 \neq R^3$ so sind 2 mal 3 Konformere denkbar, die durch Rotation ineinander übergehen können. Ein Übergang zwischen den Enantiomeren ist nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist die von R.Haller[6] synthetisierte Verbindung deren Oxidationsprodukt das 4-[(Benzyl-ethyl-phenyl-phosphonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl im ganzen Temperaturbereich zwei unterschiedliche Methylenprotonenkopplungen zeigt. Jede dieser

Kopplungen entspricht hier einem Mittelwert über die Kopplungen von jeweils drei Rotameren, welche normalerweise nicht identisch sind. Mit Hilfe von Linienformanalysen konnten die Aktivierungsparameter für mehrere dieser Rotationsübergänge berechnet werden. Die Energien liegen größenordnungsmäßig um 30 kJ/mol.

In den im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Verbindungen dürfte der Stickstoff ebenfalls tetraedrisch in einer sp^3-Konfiguration vorliegen. Die eine Raumrichtung des Tetraeders wird durch das Elektronenpaar eingenommen. Durch Inversion ist nun auch eine Racemisierung der Enantiomeren möglich.

Über den Zusammenhang zwischen der Raumbeanspruchung des para-Substituenten und der Größe des Hinderungspotentials der Rotation um die C_p-C_α-Bindung bzw. der stabilen Gleichgewichtslage bei tiefen Temperaturen hinausgehend, war es Ziel dieser Arbeit, stickstoffsubstituierte Phenoxyle darzustellen, bei welchen die Lebensdauer der Invertomeren ebenfalls im Bereich der ESR-Zeitskala ($\tau \approx 10^{-7}$ sec) liegt. Es sollte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie über die Bestimmung der Aktivierungsparameter versucht werden , zwischen Rotations- und Inversionsübergängen zu unterscheiden. Die Aktivierungsparameter lassen sich sowohl für die Rotation um die C_α-N -Bindung als auch für die Stickstoffinversion nach Eyring bzw. Arrhenius[7] wie folgt berechnen.

Arrhenius:

$$k = k_0 \, e^{\frac{-E_A}{RT}} \qquad (4)$$

Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h} \, e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT}} \qquad (5)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \, e^{\frac{-\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \qquad (6)$$

2.0 Synthesen

Da,die Methode zur Untersuchung dieser dynamischen Prozesse die ESR-Spektroskopie vorgegeben war, mußten die para-ständigen Reste der Phenoxyle hinsichtlich ihrer Sterik so gewählt werden, daß die das Koaleszenzverhalten der ESR-Spektren bestimmenden Übergänge der einzelnen Konformeren ineinander möglichst in der Mitte des durch das Lösungsmittel bedingten Temperaturbereiches zu beobachten sind. Die sterischen Faktoren lassen sich jedoch nicht so präzise abschätzen, daß man die Wirkung der einzelnen Substituenten hinreichend genau vorhersagen kann. Ein direkter Vergleich mit den von K.Scheffler et al. synthetisierten Verbindungen[3,4] kam auch nicht in Betracht, da die für die Größe des Hinderungspotentials ebenfalls ausschlaggebenden Bindungslängen unterschiedlich sind.

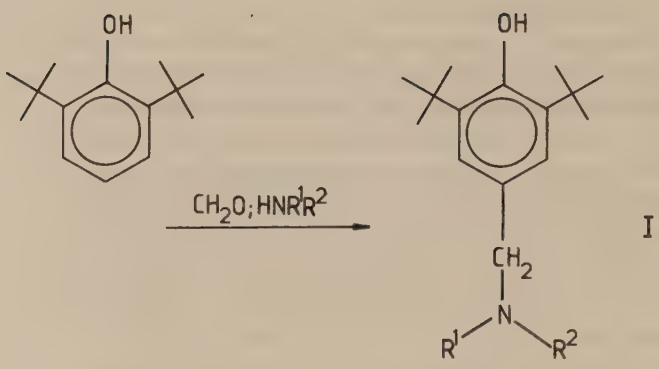
C–N –Länge im Trimethylamin[8]	1,47 Å
C–C –Länge im Äthan	1,55 Å
C–P –Länge im Trimethylphosphin[9]	1,87 Å

Auch muß es sich dort um einen reinen Rotationsübergang handeln, wogegen dies bei den zu untersuchenden Verbindungen noch zu klären war. Es war deshalb notwendig eine ganze Reihe von Substanzen darzustellen, um durch Variation des Substituenten geeignete Verbindungen zu finden.

2.1 Darstellung der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole

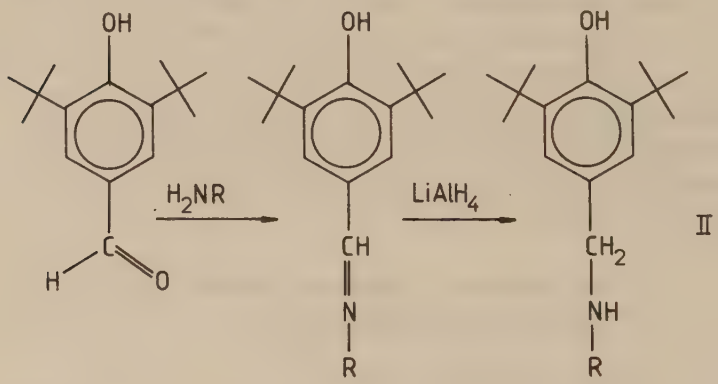
2.1.1 Verschiedene Synthesewege

In der Literatur sind für die Synthese der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole mehrere Möglichkeiten beschrieben. Die eine basiert auf einer Aminomethylierung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol mit verschiedenen primären oder sekundären Aminen und Formaldehyd[10,11].



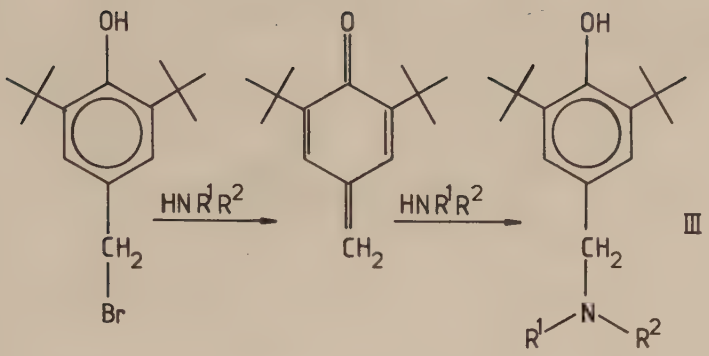
I

Die andere besteht in der Reduktion der entsprechenden Azomethine[12] die aus dem 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd und den entsprechenden Arylaminen dargestellt werden[13].



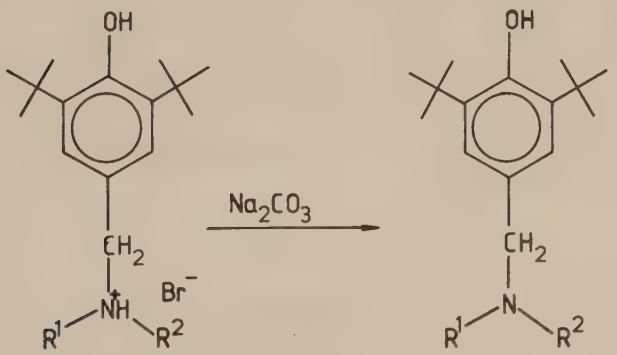
II

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dieses Verbindungstyps ist die Reaktion von 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol mit der doppelt molaren Menge eines primären oder sekundären aliphatischen Amins in einem unpolaren Lösungsmittel[14]. Als Zwischenstufe entsteht hierbei das 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on.



III

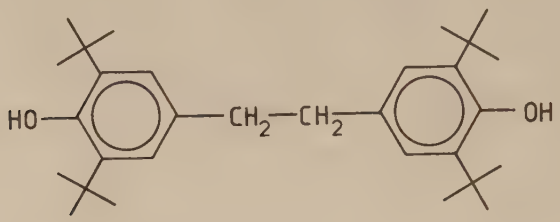
Sollen auf diese Weise aromatische Amine umgesetzt werden, so müssen polare Lösungsmittel und molare Mengen der Ausgangsverbindungen verwendet werden[15]. Hierbei entsteht allerdings das Hydrobromid der gewünschten Verbindung, aus welchem man aber leicht durch Behandeln mit Natriumcarbonat die Base frei setzen kann.

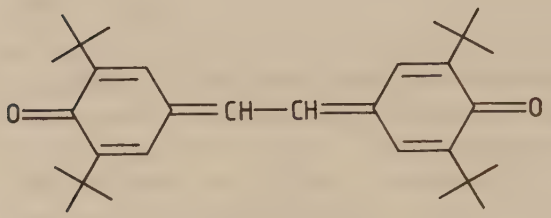


In der vorliegenden Arbeit wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen dargestellt. Die Reaktionen verliefen im allgemeinen analog den in der Literatur bekannten Synthesewegen I und III.

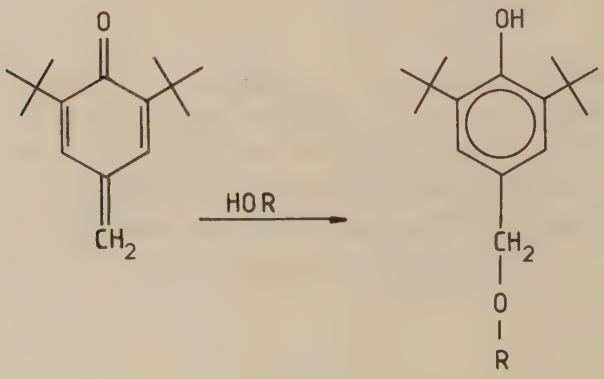
2.1.2 Nebenreaktionen

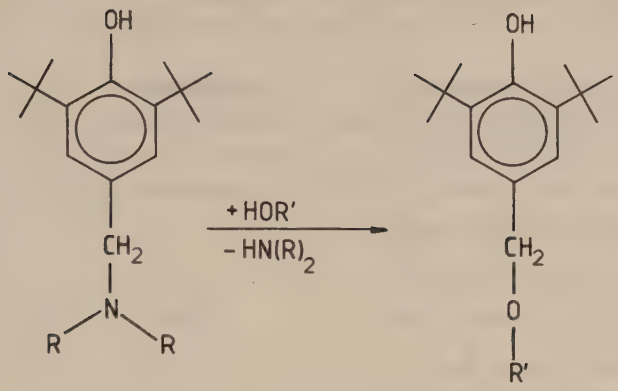
Außer den in der Literatur beschriebenen Nebenprodukten[15,16] dem Dibenzyl und dem Stilbenchinon





traten weitere Konkurenzreaktionen auf, sobald Alkohole als Lösungsmittel verwendet wurden. In mehreren Fällen konnten die entsprechenden Benzyläther isoliert werden. Versuche zur Klärung des Mechanismus wurden nicht gemacht. Denkbar sind sowohl eine Addition an das 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on als auch eine nucleophile Substitution am Benzylkohlenstoff des gewünschten Endproduktes.





Bei der Darstellung von Verbindung 6, bei der Isopropanol als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte ausschließlich der entsprechende Isopropyläther isoliert werden. Erst nach Verwendung von Dioxan gelang es, die gewünschte Verbindung in guten Ausbeuten zu isolieren. Ebenso durfte bei der Umsetzung des Hydrobromids der Verbindung 12 mit Natriumcarbonat kein Methanol als Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch in diesem Fall konnte nur der entsprechende Methyläther isoliert werden.

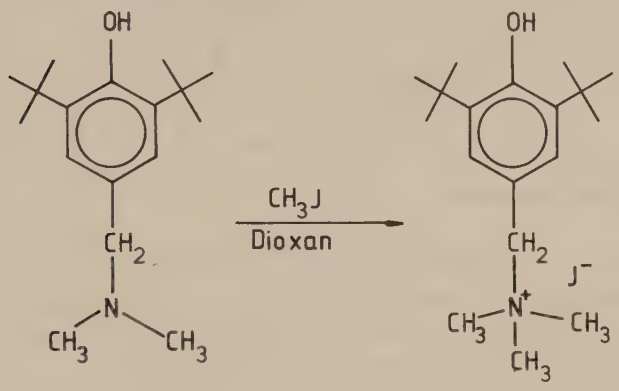
Tabelle 1: 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole*

Nr.	-2,6-di-tert.-butyl-phenol	Syntheseweg
1	4-[(tert.-Butyl-amino)-methyl][17]	I
2	4-[(Phenyl-amino)-methyl][12,14,15]	II
3	4-[(Di-methyl-amino)-methyl][10]	
4	4-[(Di-ethyl-amino)-methyl][11]	I
5	4-[(Ethyl-phenyl-amino)-methyl]	II
6	4-[(Ethyl-(3'-methyl-phenyl)-amino)-methyl]	II
7	4-[(Benzyl-methyl-amino)-methyl]	I
8	4-[(Benzyl-ethyl-amino)-methyl]	I
9	4-[(Benzyl-iso-propyl-amino)-methyl]	I
10	4-[Morpholino-(4)-methyl][11]	II
11	4-[(2-Methyl-morpholino-(4))-methyl]	II
12	4-[(2-Methyl-piperidino-(1))-methyl]	II
13	4-[(2,2-Di-methyl-aziridino-(1))-methyl]	II
14	4-[(tert.-Butyl-methyl-amino)-methyl]	II

*Strukturformeln sind auf der letzten Seite dargestellt

2.2 Darstellung des 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols

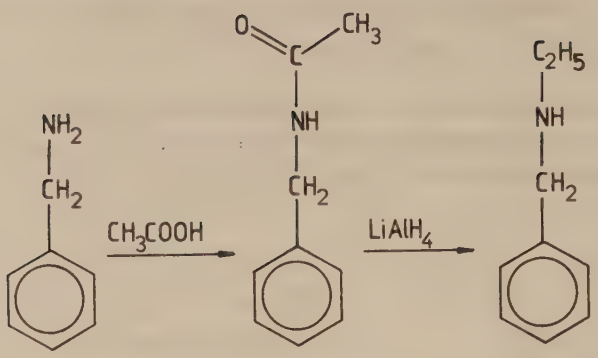
Das 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol 15 wurde nach einer Literaturvorschrift[18] durch Quarternisieren des 4-[(Di-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols mit Methyljodid in Dioxan erhalten.



2.3 Ausgangsverbindungen

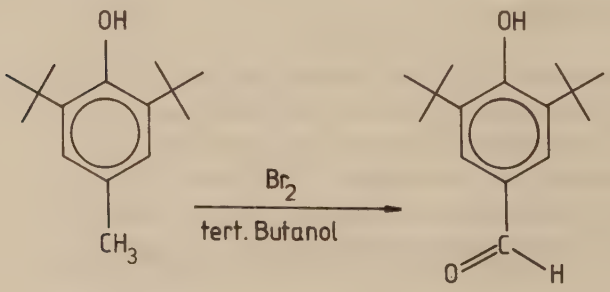
2.3.1 Aminkomponente

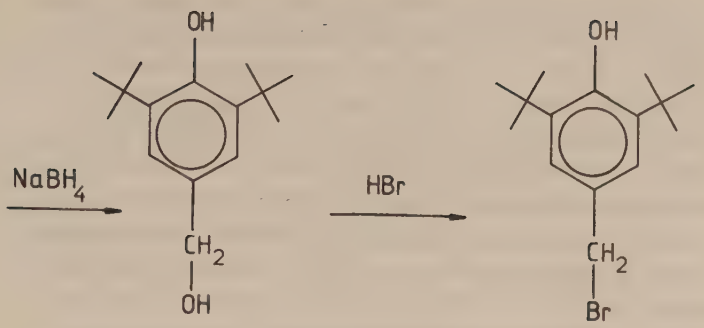
Die als Ausgangsverbindungen für die Synthese notwendigen primären und sekundären Amine konnten mit Ausnahme des N-Ethyl-benzylamins käuflich erworben werden. Letzteres konnte aber in sehr guten Ausbeuten analog zweier Vorschriften[19,20] dargestellt werden. Aus Benzylamin erhält man durch Acetylieren mit Eisessig zunächst Benzylacetamid. Dieses wird anschließend zum N-Ethyl-benzylamin reduziert.



2.3.2 Phenolkomponente

Die Darstellung des 4- Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols erfolgte nach bekannten Vorschriften. Zunächst wurde vom 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol ausgegangen, welches mit Brom in tert.Butanol zum 3,5-Di tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd oxidiert wurde[10,21]. Dieser läßt sich leicht in Methanol mit Natriumborhydrid zum 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylalkohol reduzieren[22,23], aus welchem wiederum in guten Ausbeuten mit Bromwasserstoff das 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol erhalten wird[24].





Das für die Aminomethylierung benötigte 2,6-Di-tert.-butyl-phenol konnte käuflich erworben werden.

3.0 Strukturaufklärung

Sofern die Verbindungen nicht aus der Literatur bekannt waren und somit anhand des Schmelz- oder Siedepunktes identifiziert werden konnten, wurden zur Sicherung der Struktur Infrarot-, Massen- und ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen sowie CHN-Analysen angefertigt. Die Struktur der Phenole konnte außerdem anhand der ESR-Spektren der entsprechenden Phenoxyle gesichert werden.

3.1 IR-Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren aller 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole wurden in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Allen gemeinsam sind typische Absorptionen, die mit ihrer Struktur im Einklang stehen[25,26]. Die OH-Valenzschwingung tritt bei allen Verbindungen bei 3600 cm^{-1} als schmale Bande auf. Offensichtlich wird durch die sterische Hinderung der tertiären Butylgruppen eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken vollständig unterbunden. Die Absorptionen der aromatischen beziehungsweise aliphatischen C-H Valenzschwingungen liegen im Bereich von 2700-3100 cm^{-1}. Die Verschiebung der aliphatischen Schwingungen zu etwas kleineren Wellenzahlen läßt sich durch die Nachbarschaft

des Stickstoffs erklären. Bei 1500-1600 cm^{-1} liegt die Absorption der aromatischen C-C-Streckschwingungen. Die Intensität dieser Banden ist sowohl von der Zahl der Aromaten als auch deren Substituenten abhängig. Ist der Aromat wie bei den Verbindungen 2,5 und 6 direkt an den Stickstoff gebunden, so steigt wegen der Änderung der Bindungspolarität die Intensität dieser Banden stark an. Weitere eindeutige Zuordnungen sind auf Grund der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich. So ist die OH-Deformationsschwingung von den ebenfalls im Bereich von 1300-1500 cm^{-1} auftretenden symmetrischen und asymmetrischen C-H-Deformationen überlagert. Ebenfalls in diesem Bereich des "Fingerprint" Gebietes ist auch die C-N-Valenzschwingung zu erwarten. Auch sie kann ohne weitere Vergleichsdaten wie zum Beispiel durch Isotopenmarkierung nicht zugeordnet werden. Das Infrarot-Spektrum der Verbindung 6 ist exemplarisch in nachfolgender Abbildung dargestellt. Die Zuordnungen können der Tabelle 2 entnommen werden. Die Daten aller übrigen Verbindungen sind in Tabelle 14 im Teil B aufgelistet.

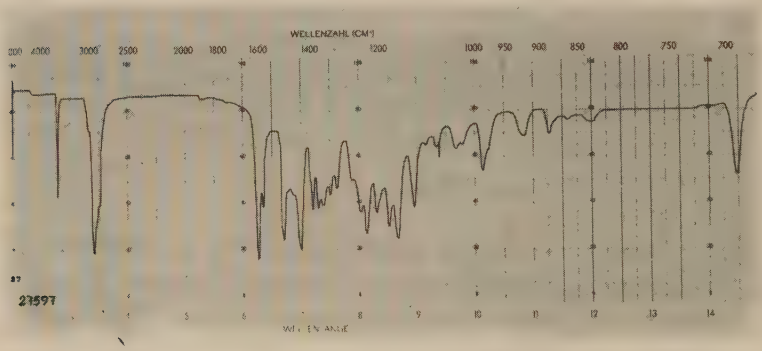


Abb. 6: IR-Spektrum des 4-[(Ethyl-(3-methyl-phenyl)-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols 6 in CCl_4

Tabelle 2: Beobachtete Absorptionen im IR-Spektrum des 4-[(Ethyl-(3-methyl-phenyl)-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols 6

cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
3600	s	OH-Valenzschwingungen
3100 -2700	ss	aromatische u. aliphatische C-H-Valenzschw.
1600	ss	C-C-Streckschw. der Aromaten
1560	s	C-C-Streckschw. der Aromaten
1500	s	C-C-Streckschw. der Aromaten

3.2 Massenspektroskopie

Die Massenspektren aller 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole sind in ihrer Fragmentierung einheitlich. Außer den Molekül- und den ^{13}C-Peaks, die bei allen Spektren vorhanden sind, treten als Hauptspaltprodukte die m/e Werte 219 und derjenige des jeweiligen Aminteiles auf. Der Wert von 219 ist dem Phenolfragment zuzuordnen. Sehr schwach treten außerdem die m/e Werte des Molekülpeaks minus Methyl und des Molekülpeaks minus tert.-Butyl auf. Die Massen 203 und 161 die ebenfalls häufig auftreten, sind vermutlich Abkömmlinge des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylen-2,5-cyclohexadien-1-on, welches beim Aufheizen im Spektrometer entstehen könnte. Als Beispiel der Gesamtfragmentierung sei das Spektrum des 4-[(2,2-Di-methyl-azeridino-(1))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols abgebildet. Die einzelnen Fragmente und ihre Zuordnung können der Tabelle 3 entnommen werden. Die massenspektroskopischen Daten der übrigen Verbindungen befinden sich in Tabelle 15 im Teil B.

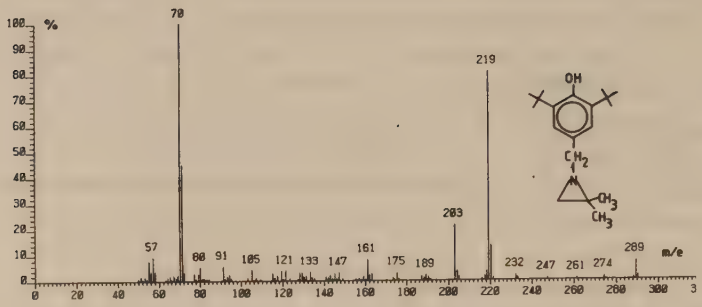
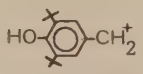
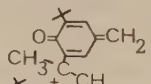
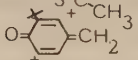
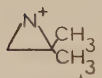


Abb.7: Massenspektrum des 4-[(2,2-Di-methyl-azeridino-(1))- methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols 13

Tabelle 3: Zuordnung von m/e Werten und Fragmenten bei 13

m/e	Rel.-Int.	zugeordn.Fragment
289	8	M^+
274	2	M^+-CH_3
232	2	$M^+-C_4H_9$
219	80	
203	20	
161	8	
91	6	$C_7H_7^+$
70	100	
57	9	$C_4H_9^+$
55	8	$C_4H_7^+$

3.3 ^{1}H-NMR Spektroskopie[27)]

Zum Vergleich wurden die Raumtemperaturspektren aller 4-[(Mono- bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Sie zeigen alle das erwartete Aufspaltungsbild, welches mit der Struktur in Einklang zu bringen ist. Die chemischen Verschiebungen der Absorptionen des Phenoxylteiles sind bei allen Verbindungen ähnlich. Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren rühren von den verschiedenen Aminsubstituenten in der para-Stellung her. Stellvertretend ist in Abbildung 8 das Spektrum des 4-[(Benzyl-ethyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols abgebildet. Das Multiplett zwischen 7,2 und 7,5 ppm entspricht den 7 aromatischen Protonen und etwas undeuteriertem Chloroform. Die schmale Linie bei 5,1 ppm entspricht dem Hydroxylproton. Jeweils zwei äquivalente am Aromaten gebundene Methylenprotonen absorbieren bei 3,61 und 3,64 ppm. Deutlich zu erkennen sind auch das Quartett bei 2,6 ppm und das Triplett bei 1,1 ppm mit einer Kopplung von 7 Hz, welche dem Aufspaltungsmuster der an den Stickstoff gebundenen Ethylgruppe entsprechen. Die Resonanzlinie bei 1,5 ppm ist schließlich den 18 Protonen der tert.Butylgruppen zuzuordnen. Wie bei allen anderen Spektren stimmen die Integrationen mit den Protonenverhältnissen sehr gut überein.

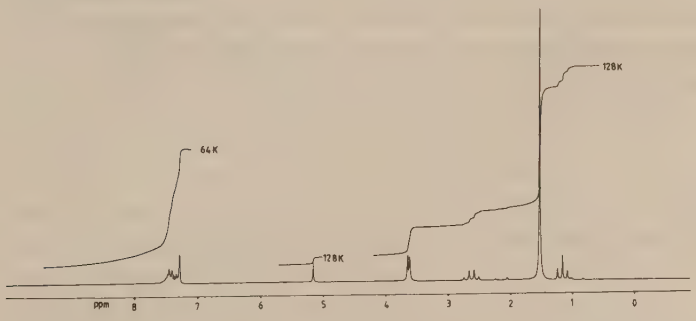


Abb.8: ^{1}H-NMR-Spektrum (PFT,90MHz) des 4-[(Benzyl-ethyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols 8

4.0 Dynamische Kernresonanz Untersuchungen

Ursprünglich war geplant, die dynamischen Untersuchungen ausschließlich an den Phenoxylen mit Hilfe der ESR-Methode durchzuführen. Da jedoch in Verbindung 12 die Methylenprotonen und in Verbindung 13 sowohl die beiden Protonen des Aziridinringes als auch diejenigen der beiden in 2-Stellung befindlichen Methylgruppen im ^{1}H-NMR Spektrum bei Raumtemperatur unterschiedliche "Chemische Verschiebungen" zeigen, lag die Vermutung nahe, daß es möglich ist bei diesen Substanzen im NMR-Bereich ($\tau \sim 10^{-2}$ sec) Rotations- oder Inversionsübergänge zu finden. Aus diesem Grunde wurden beide Verbindungen temperaturabhängig vermessen. Als Lösungsmittel wurde wegen des großen Temperaturbereiches und um die Korrelation mit den ESR-Daten vergleichbar zu gestalten Toluol d_8 gewählt

4.1 Temperaturabhängige Änderung im Habitus der ^{1}H-NMR Spektren

Die Methylenprotonen von Verbindung 12 bilden über den gesamten Temperaturbereich ein "AB" System mit einer Kopplung von ungefähr 13,5 Hz.

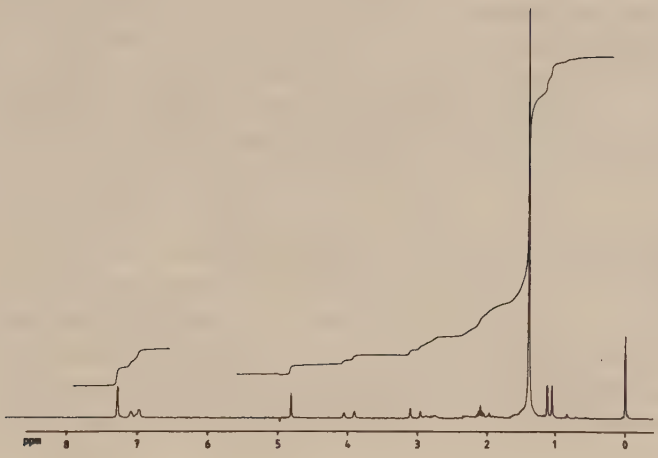


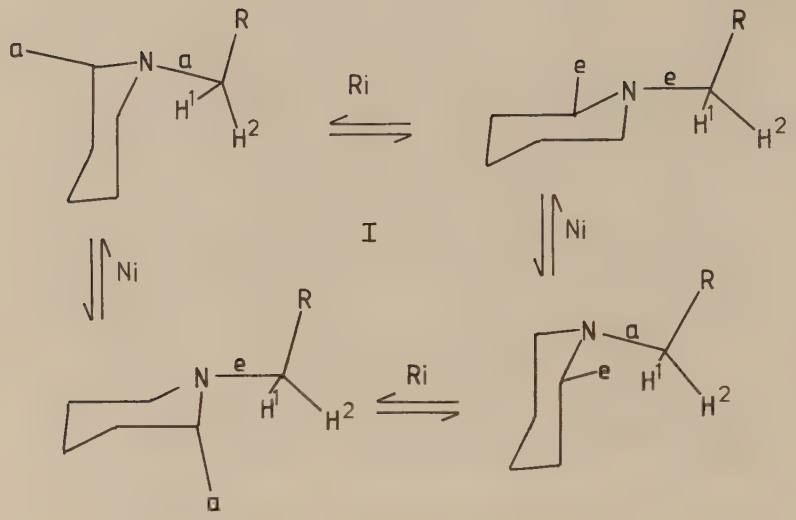
Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum (PFT, 90MHz) des 4-[(2-Methyl-piperidino-(1))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenols 12 in Toluol d_8

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Methylenprotonen kann durch Vergleich der in Abb.10 wiedergegebenen Stickstoff- und Ringinversionskonformeren der Verbindung gedeutet werden.

Durch das chirale Ringkohlenstoffatom bedingt, entstehen bei der Synthese des Moleküls mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwei zueinander enantiomere Strukturen I u. II. Da auch die Inversion am Stickstoff bei diesem Ringsystem lediglich zu Diastereomeren führt, können die Enantiomeren I u. II durch keinen der skizzierten Inversionsprozesse racemisiert werden. Die beiden Methylenprotonen bleiben unabhängig von der Temperatur diastereotop und zeigen somit das gefundene AB-Spektrum.

Welche der vier angeführten energetisch unterschiedlichen Enantiomerenpaare, deren Zahl durch die Rotationsisomeren um die C_α-N-Achse um den Faktor 3 erhöht werden könnte*, für die Absorption verant-

* vergleiche S.7, Abb.5.



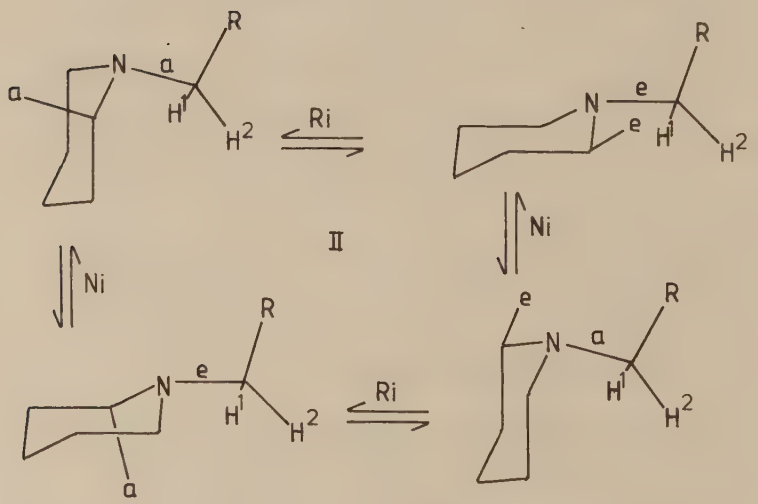


Abb. 10: Darstellung der Stickstoff-und Ringinversionskonformeren der Verbindung 12 R=

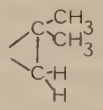
wortlich ist, läßt sich aus dem NMR-Spektrum alleine nicht entnehmen. Da jedoch nur das Signal eines Paares registriert wird, ist entweder nur eines der skizzierten Paare populiert oder die Isomerisierungsraten sind so hoch, daß im NMR-Spektrum ein gemitteltes AB-Signal erscheint. Die letztere Annahme konnte durch die ESR-Messung des entsprechenden Radikals bestätigt werden: im ESR-Spektrum tritt wegen der zu µsec verschobenen Zeitskala eine komplizierte Überlagerung von Signalen der jetzt unterscheidbaren Spezies auf.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Methylenprotonen der Verbindung 11 dem 4-[(2-Methyl-morpholino-(4))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol, das wie die Verb. 12 ein Chiralitätszentrum besitzt, lediglich ein A_2- Spektrum. Die um eine Bindungslänge größere Distanz zu dem chiralen Kohlenstoff ist anscheinend zu groß um dessen Auswirkung auf die magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen beobachten zu können.

Nur bei der Substanz 13 dem 4-[(2,2-Di-methyl-aziridino-(1))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol konnte eine temperaturabhängige Änderung im Habitus des Kernresonanzspektrums festgestellt werden. Während die Ringprotonen des Aziridinsubstituenten und diejenigen der beiden Methylgruppen bei Raumtemperatur je ein Doublett zeigen, wird diese Inäquivalenz wie in Abb.11 wiedergegeben oberhalb einer Koaleszenztemperatur aufgehoben. Die Linien der Ringprotonen sind oberhalb von T_C im ganzen durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzten Temperaturbereichs breit. Unterhalb von T_C sollte die geminale Kopplung innerhalb der Linienbreite in der Größenordnung um 1Hz[28] liegen.

Als Ursache für das beobachtete dynamische Verhalten kommen zunächst sowohl eine Rotation um die C_α-N-Bindung als auch eine Inversion der Stickstoffkonfiguration in Frage. In Abb.5 auf Seite 7 sind die sechs theoretisch möglichen Konformeren am Beispiel eines Phosphoniumsubstituenten dargestellt. Bei Übertragung dieses Modells auf die Verbindung 13 gilt:

R_1 = Elektronenpaar

R_2, R_3 = 

P^+ = N

Wie man sieht ergeben sich drei Enantiomerenpaare, von denen jedes ein derartiges Spektrum haben müßte. Da aber nur eine Mittelung über die beteiligten Enantiomeren zu dem bei hohen Temperaturen auftretenden gemittelten Spektrum führen kann, muß es sich bei dem beobachteten Übergang um die Inversion am Stickstoff handeln*. Unterhalb der Koaleszenztemperaturen wird nur das Signal eines Enantiomerenpaares registriert. Aus diesem Grund muß die Rotation um C_α-N entweder so schnell sein, daß nur der zeitliche Mittelwert über die Kopplungen von je drei Konformeren gemessen wird, oder sie ist "eingefroren" und von den sechs Konformeren ist nur ein Enantiomerenpaar populiert. Unerklärlich bleibt die Tatsache, daß die beiden Methylenprotonen, von denen wie bei 12 ein AB System erwartet wurde, über den gesamten Temperaturbereich zu einem Singulett entartet sind.

4.2 Bestimmung kinetischer Parameter durch ^{1}H-DNMR-Untersuchungen

Für den in Kapitel 4.1 beschriebenen, im Kernresonanzspektrum beobachtbaren Inversionsübergang von Verbindung 13 wurden durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR Messungen und anschließende Linienformanalysen die Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring bestimmt. In Abbildung 11 sind der temperaturabhängige Anteil der Spektren und die entsprechenden Simulationen einander bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

*vergleiche Kap.5.7 S.57

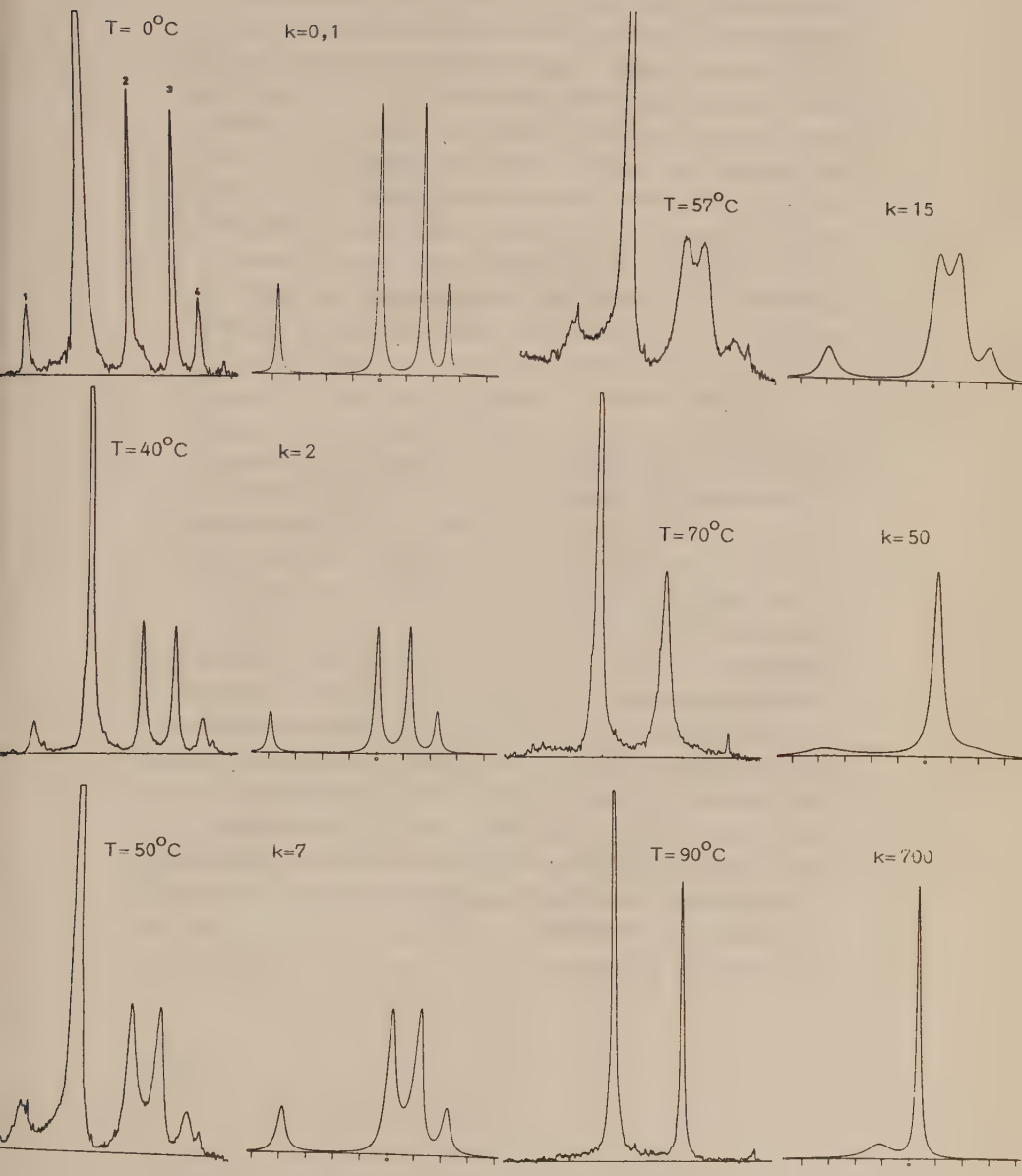


Abb. 11: Temperaturabhängiger Anteil der ^{1}H-NMR Spektren von 13 bei verschiedenen Temperaturen in Toluol d_8 mit den entsprechenden Simulationen (k in Hertz).

Die Linienformanalyse erfolgte mit einem von K.Scheffler auf der Grundlage der Bloch'schen Theorie erstellten Simulationsprogramm. Es erfordert die Kenntniss der Linienbreite ohne Einfluß der Dynamik und der relativen chemischen Verschiebung. Durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten k lassen sich dann die experimentellen und die simulierten Spektren angleichen. In diesem Fall sind mit den beiden Ringprotonen und den Methylprotonen zwei Sonden für den selben Prozeß vorhanden, deren "natürliche" Linienbreiten unterschiedlich sind. Diejenige der Methylprotonen ist sowohl oberhalb als auch unterhalb der Koaleszeztemperatur bestimmbar und beträgt 1,5Hz. Für die Ringprotonen läßt sich nur unterhalb von k_C eine Breite von 2,25 Hz ermitteln, die aber in diesem Bereich wie im Kapitel 4.1 erwähnt durch eine geminale Kopplung von ungefähr 1 Hz verfälscht sein dürfte. Um diesbezügliche Fehler zu vermeiden, wurden für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k die beiden Ringprotonen zwar mitsimuliert, jedoch bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten außer acht gelassen. Die Amplitude der Ringprotonen wurde integral an die dem experimentellen Spektrum entnommenen Amplitude der Methylprotonen angeschlossen.
Die relativen chemischen Verschiebungen wurden auf das der Abbildung zu entnehmende Signal 2 bezogen. Da sie nur unterhalb der Koaleszenztemperatur direkt aus den experimentellen Spektren entnommen werden konnten, wurden sie für den übrigen Bereich linear extrapoliert. Daß dies nicht unbedingt zu verläßlichen Werten führt, zeigt der Vergleich des experimentellen und simulierten Spektrums bei 90°C. Während im Experiment die beiden Ringprotonen noch stark verbreitert sind, sind sie in dem simulierten Spektrum schon wieder gut zu erkennen.

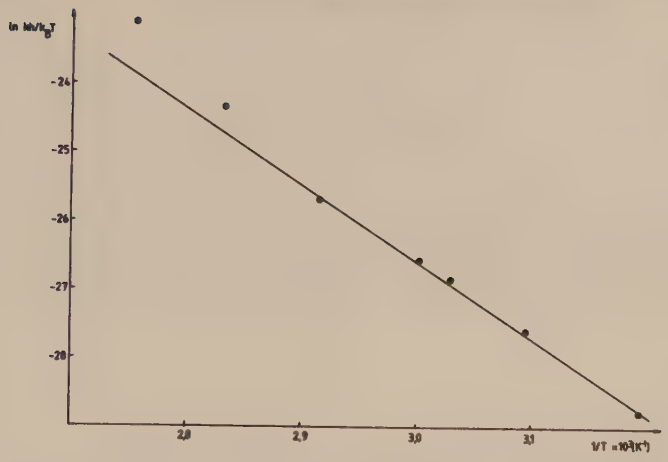


Abb. 12: Eyring-Diagramm der Verbindung 13

Der aus der linearen Extrapolation der relativen chemischen Verschiebung für die Aktivierungsparameter resultierende Fehler ist dadurch nicht ohne weiteres abzuschätzen. Da auch in dem in Abb.12 dargestellten Eyring-Diagramm ein geringfügiges Abweichen der beiden letzten Punkte oberhalb der Koaleszenztemperatur von der Linearität sichtbar wird, erscheint es sinnvoll auf diese "ungenauen" Werte bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter zu verzichten. Die so gewonnenen Werte sind in der Tabelle 4 aufgeführt und denen, die aus allen sieben Punkten gewonnen wurden, gegenübergestellt. Die Abweichungen betragen bei $\Delta H^{\neq}$ und E_A lediglich 10% sind jedoch bei $\Delta S^{\neq}$ und k_0 beträchtlich. Als Maß für die Güte der linearen Anpassung wurde der Korrelationskoeffizient r^2 berechnet.

Tabelle 4: Aktivierungsparameter [kJ/mol] bzw. [J/molK] für die Stickstoffinversion bei Verb. 13

Anzahl der Punkte	E_A	$\lg k_0$	r^2	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta S^{\neq}$	r^2	$\Delta G^{\neq}$ (293K)
7	108,5	18,4	0,9923	105,7	97,1	0,9918	77,2
5	95,7	16,3	0,9975	92,8	57,6	0,9972	75,9

Die für ähnliche Verbindungen in der Literatur gefundenen $\Delta G^{\neq}$ Werte sind stark vom jeweiligen Substituenten abhängig und liegen zwischen 30 u. 80 kJ/mol. Ein genauer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenthalpie und der Struktur ist jedoch nicht erkennbar. So wurde vergleichsweise für das 1-Methyl-2,2-di-methyl-aziridin 32,6 kJ/mol (CCl_4) und für das N-methyl-aziridin 79,6 kJ/mol angegeben[29]. Diese Unterschiede lassen sich nicht mehr auf eine Lösungsmittelabhängigkeit der $\Delta G^{\neq}$ Werte zurückführen, die beim 1-Methyl-2,2-di-methyl-aziridin ebenfalls untersucht wurde. Der $\Delta G^{\neq}$ Wert geht von 42 kJ/mol ohne Lösungsmittel in Methanol auf 28 kJ/mol zurück.

5.0 ESR-Untersuchungen

5.1 Theoretische Grundlagen

5.1.1 Berechnung von $\langle\cos^2\theta\rangle_P$

Für fixierte, in Bezug auf das die Spindichte ρ tragende Kohlenstoffatom, β-ständige Methylenprotonen wurden von C.Heller und H.M. Mc Connell[30] folgende Beziehungen formuliert:

$$a_H^1 = B_0^H\rho + B_2^H\rho\cos^2\theta_1 \qquad (7)$$

$$a_H^2 = B_0^H\rho + B_2^H\rho\cos^2\theta_2 \qquad (8)$$

Da es sich aber bei den zu untersuchenden Verbindungen nicht um starre Moleküle handelt, sind die Winkel θ_1 und θ_2 zeitlich nicht konstant. Somit muß in den Gleichungen (7) und (8) $\cos^2\theta$ durch dessen quantenmechanischen Mittelwert $\langle\cos^2\theta\rangle$ ersetzt werden. Dieser berechnet sich wie folgt[30]:

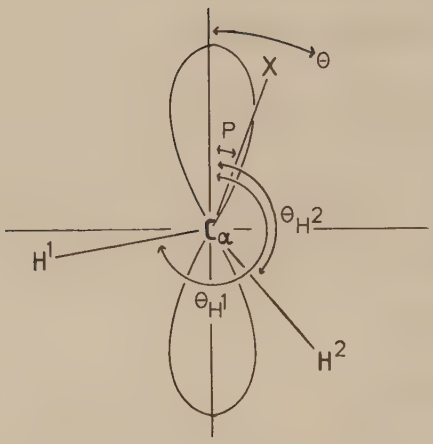
$$\langle\cos^2\theta\rangle = 1/2\pi \int_0^{2\pi} g(\theta)\ \cos^2\theta\ d\theta \qquad (9)$$

Hierin ist $g(\theta)$ eine noch zu bestimmende Gewichtsfunktion, die die Wahrscheinlichkeit wiedergeben muß, das Proton im Winkel θ zu finden. Da die Wahrscheinlichkeit es im gesamten Winkelbereich zu finden gleich eins sein muß, gilt:

$$1/2\pi \int_0^{2\pi} g(\theta)\ d\theta = 1 \qquad (10)$$

Die Gewichtsfunktion $g(\theta)$ wird durch quantenmechanische Rotations- oder Torsionseigenfunktionen ersetzt:

$$\langle\cos^2\theta\rangle = 1/2\pi \int_0^{2\pi} \psi(\theta)\ \cos^2\theta\ \overset{*}{\psi}(\theta)\ d\theta \qquad (11)$$



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi(\theta)\overset{*}{\psi}(\theta) = \psi^2(\theta)$ des H^1, H^2 und des X-Substituenten hängt sowohl klassisch als auch quantenmechanisch von der Hinderungsenergie V ab. $\psi^2(\theta)$ hat die gleiche Symmetrie wie das Potential $V(\theta)$, das auf Grund der Größe des Substituenten X in 1. Näherung von diesem bestimmt wird. Für den Spezialfall des um $\theta = 0$ symmetrischen Potentials gilt:

$$V(\theta) = V(-\theta)$$

und

$$\psi^2(\theta) = \psi^2(-\theta)$$

und im allgemeinen Fall für die um $\theta = P$ symmetrische Gleichgewichtslage (siehe Skizze) ist:

$$V(P+\theta) = V(P-\theta)$$

und

$$\psi_P^2(P+\theta) = \psi_P^2(P-\theta)$$

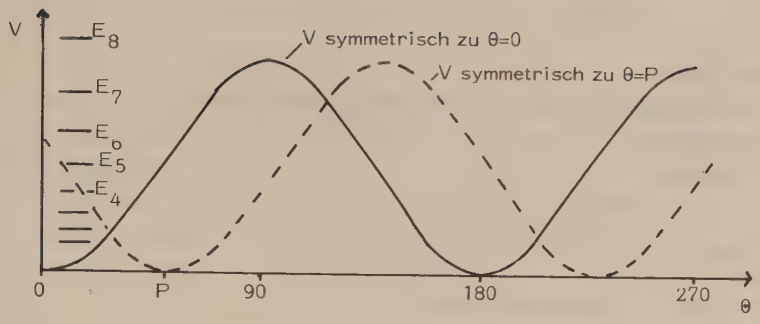


Abb.13: Winkelabhängigkeit des angesetzten Potentials

Für die Berechnung der $\Psi^2(\theta)$ wurde der zweizähligen Symmetrie entsprechend für P = 0 angesetzt:

$$V(\theta) = 1/2\ V_2(1-\cos 2\theta) \qquad (12)$$

Die Hamiltongleichung für Torsionsschwingungen lautet:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2\theta_T \partial\theta^2} + V(\theta) - E \right\} \Psi(\theta) = 0 \qquad (13)$$

Diese läßt sich mathematisch mit einem allgemeinen Fourieransatz lösen:

$$\Psi(\theta) = \sum_{i=0}^{n} a_i \cos i\theta + \sum_{i=0}^{n} b_i \sin i\theta \qquad (14)$$

Die Berechnungen mit den üblichen Methoden liefern für n=30 61 Energien E_l mit 61 Eigenfunktionen $\Psi_l(\theta)$ (l=1,...61) aus welchen $\Psi_l^2(\theta)$ gebildet werden kann. Die Wichtung der Verteilung $\Psi_l^2(\theta)$ erfolgt nach Boltzmann:

$$\Psi_0^2(\theta) = \frac{\sum \Psi_l^2(\theta)\, e^{-\frac{E_l}{RT}}}{\sum e^{-\frac{E_l}{RT}}} \qquad (15)$$

Für den Spezialfall P = 0 wurden die Dichtefunktionen $\Psi_0^2(\theta)$ berechnet, womit

$$\langle\cos^2\theta\rangle_{P=0} = \langle\cos^2\theta\rangle_0$$

bekannt sind.
Um $\langle\cos^2\theta\rangle_{P\neq 0}$ zu berechnen, braucht man lediglich in Abb. 13 den Verlauf der $\cos^2\theta$ Funktion um P zu verschieben. $\Psi_0(\theta)$ bleibt damit erhalten.

$$\langle\cos^2\theta\rangle_P = 1/2\pi \int_0^{2\pi} \Psi_0^2(\theta)\cos^2(\theta+P)d\theta$$

mit $\cos(\theta+P) = \{\cos\theta\cos P - \sin\theta\sin P\}$

folgt:

$$\langle\cos^2\theta\rangle_P = 1/2\pi \int_0^{2\pi} \Psi_0^2(\theta)\{\cos^2\theta\cos^2 P - 2\sin\theta\sin P\cos\theta\cos P + \sin^2\theta\sin^2 P\}\,d\theta$$

Alle Faktoren außer $2\sin\theta\sin P\cos\theta\cos P$, dessen entsprechendes Integral desshalb zu Null wird, haben die gleiche Symmetrie. Mit $\sin^2\theta = 1-\cos^2\theta$ ergibt sich:

$$\langle\cos^2\theta\rangle_P = 1/2\pi \int_0^{2\pi} \Psi_0^2(\theta)\{\cos^2\theta(\cos^2 P - \sin^2 P) + \sin^2 P\}\,d\theta$$

$$= \cos 2P\ 1/2\pi \int_0^{2\pi} \Psi_0^2(\theta)\cos^2\theta\,d\theta + \sin^2 P\ 1/2\pi \int \Psi_0^2(\theta)\,d\theta$$

mit (11) und $1/2\pi \int \Psi_0^2(\theta)\,d\theta = 1$

$$\langle\cos^2\theta\rangle_P = \cos 2P\ \langle\cos^2\theta\rangle_0 + \sin^2 P$$

oder mit $\sin^2 P = 0{,}5(1-\cos 2P)$

$$\langle\cos^2\theta\rangle_P = \cos 2P(\langle\cos^2\theta\rangle_0 - 0{,}5) + 0{,}5 \qquad (16)$$

5.1.2 Anwendungsbeispiele

5.1.2.1 Erläuterungen zu der gebrauchten Tabelle

In den von K.Scheffler erstellten Tabellen[31] sind die $\langle\cos^2\theta\rangle$ Werte für H^1, H^2 und N in Abhängigkeit von der Energie, der Temperatur und des Winkels P aufgetragen. Daraus lassen sich unter der Voraussetzung, daß $\rho B_0^H = 0$ ist, die für die Auswertung vieler Spektren relevanten Summen S dieser Größen sowie die Quotienten Q und Ausdrücke wie Differenz/Summe D/S ermitteln.

$$S = \frac{a_H{}^1 + a_H{}^2}{\rho B} = \left\{(\cos(240+2P) + \cos(480+2P))\,(\langle\cos^2\theta\rangle_0 - 0{,}5) + 1\right\}$$

$$S = \left\{(-\cos 2P)(\langle\cos^2\theta\rangle_0 - 0{,}5) + 1\right\} \qquad (17)$$

$$D = \left\{1{,}732 \sin 2P(\langle\cos^2\theta\rangle_0 - 0{,}5)\right\} \qquad (18)$$

Um ρB zu bestimmen müssen Q oder D/S, die unabhängig von diesem Faktor sind, aus dem Experiment berechnet und deren Temperaturgradient mit dem aus dem Tabellenwerk verglichen werden. So erhält man die dazugehörenden $\langle\cos^2\theta\rangle$ Werte, die mit den experimentell bestimmten Kopplungen in Gleichung 2 eingesetzt den Faktor ρB ergeben. Die Summen S sind für die Auswertung ebenfalls notwendig, da man im Experiment häufig nur den Mittelwert der Protonenkopplungen messen kann.

5.1.2.2 Korrelation der Temperaturgradienten

Für die Temperaturgradienten der Kopplungen ergeben sich die Beziehungen:

$$\frac{da_N}{dT} = \rho B_2^N \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_P}{dT} = \rho B_2^N \cos 2P \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_0}{dT} \qquad (20)$$

$$\frac{da_H 1}{dT} = \rho B_2^H \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_{P+120}}{dT} = \rho B_2^H \cos(240+2P) \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_0}{dT} \qquad (21)$$

$$\frac{da_H 2}{dT} = \rho B_2^H \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_{P+240}}{dT} = \rho B_2^H \cos(480+2P) \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_0}{dT} \qquad (22)$$

$$1/2 \frac{d(a_H 1 + a_H 2)}{dT} = -\rho B_2^H \, 1/2 \cos 2P \frac{d\langle\cos^2\theta\rangle_0}{dT} \qquad (23)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{da_N}{d\frac{a_H 1 + a_H 2}{2}} = -2 \frac{B_2^N}{B_2^H} \qquad (24)$$

Mit Gleichung (24) hat man also einen Zusammenhang zwischen B_2^H und B_2^N der unabhängig ist von V_2, P, B_0^N und B_0^H. Außerdem muß da_N/dT immer das entgegengesetzte Vorzeichen von $\frac{d(a_H 1 + a_H 2)/2}{dT}$ haben.

5.2 Darstellung der Phenoxyle

Sämtliche ESR-spektroskopisch vermessenen Aroxyle (sie sind zur Unterscheidung von den Phenolen mit einem Strich gekennzeichnet) wurden durch Oxidation der entsprechenden Phenole mit Bleidioxid erhalten. Wegen der Kurzlebigkeit der meisten Radikale wurde die Oxidation direkt im Probenröhrchen durchgeführt. Die Intensität der erhaltenen ESR-Signale wurde im wesentlichen durch zwei Prozesse beeinflußt. Bei tiefen Temperaturen verschlechtert ein reversibler Prozeß, der vermutlich auf einer Dimerisation beruht, das Signal/Rausch-Verhältnis erheblich. Mit zunehmender Temperatur dominiert jedoch ein irreversibler Vorgang, der die Lebensdauer der Radikale begrenzt. Da keine eingehenderen Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt wurden, kann nur vermutet werden, daß es sich um eine Sekundärreaktion handelt, bei der aber keine störenden paramagnetischen Produkte entstehen.

5.3 Wahl des Lösungsmittels

Für die Wahl des Lösungsmittels gab es aus Löslichkeitsgründen kaum Einschränkungen. Sämtliche Phenoxyle sind in allen gängigen Lösungsmitteln löslich. Wegen des großen Temperaturbereiches von etwa 200° und dem Fehlen von funktionellen Gruppen, die möglicherweise die zu untersuchenden Effekte beeinflussen könnten, wurde einheitlich bei allen 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen Toluol als Lösungsmittel gewählt. Lediglich bei dem 4-(Tri-methyl-ammonium-methyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl mußte aus Löslichkeitsgründen Chloroform verwendet werden.

5.4 Strukturisicherung

Die meisten Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur im ESR-Spektrum ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 und einer Kopplung die im Bereich von 12-14 G liegt. Auf Grund der bereits vorhandenen Vergleichsdaten[3,4] muß diese Aufspaltung den zwei äquivalenten Methylenprotonen zugeordnet werden. Sind diese beiden Protonen inäquivalent, entsteht ein Quartett*. Jede dieser Linien erfährt durch den Stickstoff und die beiden meta-ständigen Protonen weitere Aufspaltungen. Die Größe der Stickstoffkopplungen schwankt zwischen 0,75 und 1,84 G,** während die Aufspaltung durch die meta-Protonen relativ konstant um 1,7 G liegt. In den meisten Fällen sind jedoch beide Kopplungen nahezu gleich, sodaß das Spektrum ein Quintett mit den Verhältnissen 1:3:4:3:1 zeigt. In den anderen Fällen ist die Zahl der Linien größer und die Struktur unübersichtlicher, je nachdem wie viele Linien sich überlagern und ob die Stickstoffkopplung größer oder kleiner ist als die Wechselwirkung der meta-ständigen Protonen. Als Beispiel wird in Abb. 14 das "Triplett"-Spektrum des 4-[(Di-ethyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls gezeigt, während Abb. 15 das "Quartett"-Spektrum des 4-[(2-Methyl-morpholino-(4))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls wiedergibt. Eine mögliche Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Protonen der tertiären Butylgruppen ist hier wie auch bei den anderen Verbindungen nicht zu erkennen. Die Linienform, welche einer Gauß-Verteilung entspricht, und die experimentelle Linienbreite von ungefähr 0,5 G deuten jedoch auf eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur dieser 18 Protonen hin. In der Tabelle 5 sind die untersuchten Verbindungen mit ihren ESR-spektroskopischen Daten aufgeführt.

*Vergleiche Kapitel 5.7

**Für das 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl liegt sie bei 2,3 G.

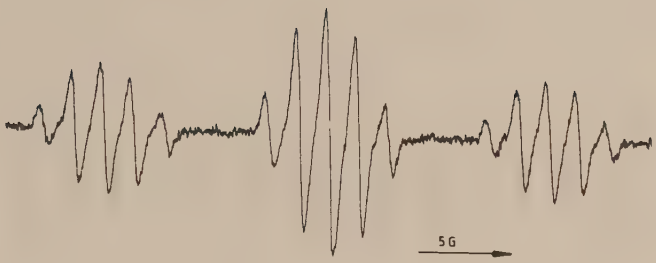


Abb. 14: ESR-Spektrum bei Raumtemperatur des 4-(Di-ethyl-amino-methyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls 4' in Toluol

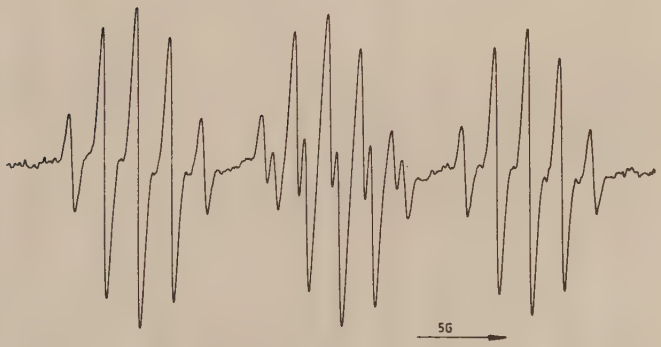


Abb. 15: ESR-Spektrum bei Raumtemperatur des 4-[(2-Methyl-morpholino-(4))-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls 11' in Toluol

Tabelle5: ESR-Parameter (Kopplungen in Gauß) der untersuchten Phenoxyle bei Raumtemperatur

Nr.	....-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl	a_N	a_m	$\overline{a_H}$	g-Faktor
1'	4-[(tert.-Butyl-amino)-methyl]-	1,83	1,83	11,85	2,00453
2'	4-[(Phenyl-amino)-methyl]-	1,61	1,61	12,0	2,00453
3'	4-[(Di-methyl-amino)-methyl]-	1,84	1,84	10,93	2,00454
4'	4-[(Di-ethyl-amino)-methyl]-	1,63	1,63	12,08	2,00453
5'	4-[(Ethyl-phenyl-amino)-methyl]-	0,75	1,70	13,35	2,00460
6'	4-[(Ethyl-(3-methyl-phenyl)-amino)-methyl]-	0,85	1,65	13,1	2,00460
7'	4-[(Benzyl-methyl-amino)-methyl]-	1,80	1,80	10,99	2,00454
8'	4-[(Benzyl-ethyl-amino)-methyl]-	1,70	1,70	11,55	2,00453
9'	4-[(Benzyl-iso-propyl-amino)-methyl]-	1,70	1,70	11,80	2,00461
10'	4-[Morpholino-(4)-methyl]-	1,83	1,83	10,98	2,00453
11'	4-[(2-Methyl-morpholino-(4))-methyl]-	1,84	1,84	11,05	2,00458
12'	4-[(2-Methyl-piperidino-(1))-methyl]-	—*	—*	11,9	2.00455
13'	4-[(2,2-Di-methyl-aziridino-(1))-methyl]-	1,32	1,7	13,25	2,00455
14'	4-[(tert.-Butyl-methyl-amino)-methyl]-	1,73	1,73	11,58	2,00459
15'	4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-	2,3	1,75	9,7	2,00446

* nicht auswertbar

5.5 g-Faktoren

Die isotropen g-Faktoren wurden mit einer Doppel-cavity an den g-Faktor des 2,6 Di-tert.-butyl-4-tert.-butoxy-phenoxyls (g= 2,00463)angeschlossen. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Erst in der vierten Stelle hinter dem Komma treten kleine Abweichungen auf. Die genauen Werte können der Tabelle 5 entnommen werden. Beim Vergleich mit den g-Faktoren der von K.Hieke[4] dargestellten Phosphoniumsalzen ($X = -P^{+}R_3$), der mit Alkylgruppen[3] substituierten Verbindungen (X = Alkyl) und der von W.Bühler[32] untersuchten Carbaminsäureester (X = -O-C(O)-NH-R) sind ebenfalls nur geringe Abweichungen festzustellen. Die g-Faktoren und damit die elektronische Struktur innerhalb des aromatischen Systems sind also unabhängig von der Art des X-Restes. Ein "Abfließen" von freier Spindichte über die Methylenbrücke ist aus diesem Grunde unwahrscheinlich und es ist mit einer konstanten Spindichte in der Paraposition zu rechnen.

5.6 Temperaturabhängigkeit der Kopplungen

Bei sämtlichen untersuchten Verbindungen ist eine Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinstruktur zu beobachten. Die Auswertung der Spektren ergibt bei den 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen für die Kopplung der Methylenprotonen, bzw. unterhalb einer Koaleszenztemperatur ("Quartettspektrum") ihres Mittelwertes*, einen negativen Temperaturgradienten ($d\bar{a}_H/dT < 0$). Die Stickstoffkopplung wird hingegen ebenso wie die Aufspaltung durch die meta-Protonen oder, für den Fall, daß diese nicht aufgelöst sind, ihr Mittelwert mit steigender Temperatur größer (da_N/dT und $da_m/dT > 0$). Die entsprechenden mittleren Temperatur-

*Änderungen im Habitus der Spektren werden in den Kapiteln 4.1 und 5.7 behandelt.

koeffizienten sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Bei dem 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl ist der Temperaturgradient der Methylenprotonen positiv und der des Stickstoffs negativ.

Tabelle 6: Mittlere Temperaturgradienten in mG/°

Verbindung Nr.	$\frac{d\bar{a}_H}{dT}$	$\frac{da_N}{dT}$	$\frac{da_m}{dT}$	$\frac{d(a_N+a_m)/2}{dT}$	$\frac{da_N}{d\bar{a}_H}$	$\frac{d(a_N+a_m)/2}{d\bar{a}_H}$
1'	-6.46			1.03		-0.16
2'	-7.65			1.37		-0.18
3'	-5.0			0.85		-0.17
4'	-7.55			1.48		-0.20
5'	-8.6	2.86	0.63	1.75	-0.33	-0.20
6'	-10.65	3.71	0.02	1.86	-0.35	-0.17
7'	-9.64			1.59		-0.16
8'	-9.4			1.68		-0.18
9'	-9.76			1.77		-0.18
10'	-5.57			0.93		-0.17
11'	-4.06			0.71		-0.17
12'*	-3.4					
13'	-7.46	4.25	0.0	2.12	-0.57	-0.28
14'	-1.9			0.67		-0.35
15'	+5.78	-2.15	0.79	-0.68	-0.37	-0.12

*Da sich in den Spektren mehrere Konformere überlagern, kann nur die Steigung von einer Spezie ausgewertet werden.

5.6.1 meta-Protonen

Die Kopplungen der meta-ständigen Protonen konnten, da sie meist von der Stickstoffaufspaltung überlagert sind, nur in wenigen Fällen exakt vermessen werden. Die positive Temperaturabhängigkeit ist jedoch eindeutig und steht im Widerspruch zu mehreren in der Literatur vorhandenen Untersuchungen von Kopplungen an Radikalen[33,34,35]. Für das Benzol-Anion zum Beispiel wurde eine Temperaturabhängigkeit der Kopplung von -1.15 mG/^{o} angegeben. Die Autoren führen die Kopplung auf zwei Anteile zurück: auf einen temperaturunabhängigen durch $\pi\sigma$ Wechselwirkung und auf einen durch direktes Eintauchen des Kerns in die πElektronenwolke hervorgerufenen temperaturabhängigen Anteil. Damit ergibt sich unabhängig vom Vorzeichen der Spindichte für die Kopplung ein stets negativer Temperaturgradient. Die experimentellen Temperaturabhängigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen von 0 bis +0,6 mG/^{o} müssen demnach andere Ursachen haben. Als mögliche Erklärung kommt eine Temperaturabhängigkeit der Spindichte in Betracht. Eine Änderung um maximal 10% würde bei einem Temperaturintervall von 100^{o} genügen, um die gesamte Differenz zwischen Experiment und Literatur zu erklären. Eine Variation der Spindichte in dieser Größenordnung ist auch noch mit der relativen Konstanz der g-Faktoren in Einklang zu bringen.

5.6.2 Stickstoff und Methylenprotonen

5.6.2.1 Gehinderte Rotation um die $C_p - C_\alpha$ Bindung

Die Kopplungen der beiden Methylenprotonen und des Stickstoffs berechnen sich nach den in der Einleitung aufgeführten Gleichungen 2 und 3. Hierin sollte der Hyperkonjugationsparameter B_2^H mit 58.5 G[36] recht genau bekannt sein. Die Spindichte in der para-

Position ρ_p ist durch ESR-Messungen am 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl bekannt. Hier erhält man eine temperaturunabhängige Kopplung dreier gleichwertiger Protonen von 11 G. Daraus ergibt sich eine freie Rotation der Methylgruppe ($\langle \cos^2\theta \rangle = 0,5$) woraus wiederum mit dem bekannten B_2^H eine Spindichte von $\rho_p = 0,376$ resultiert. Diesen Wert sollte man auf alle Verbindungen dieser Klasse übertragen können, da sowohl die Konstanz der g-Faktoren als auch die relativ geringe Temperaturabhängigkeit der meta-Protonen auf eine gleichbleibende Spindichtenverteilung im Ring schließen lassen. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Spindichte in der meta-Position um maximal 10% bewirkte, würde man nur diese beiden Positionen betrachten, in der para-Stellung lediglich eine Änderung um 1-2 %. Der para-Substituent hat demnach, wie auch auf Grund der fehlenden Mesomeriemöglichkeit erwartet wurde, keinen Einfluß auf ρ_p. Die Temperaturabhängigkeit der Kopplungen muß also einer Variation des $\langle \cos^2\theta \rangle$ Terms und somit einer gehinderten Rotation zugeschrieben werden.

5.6.2.2 Abschätzung des Hyperkonjugationsparameters B_2^N

Theoretisch sollte sich der Hyperkonjugationsparameter B_2^N nach Gleichung 24 an die Größe B_2^H anschließen lassen. Da sich die hierzu erforderliche Größe $da_N/d\bar{a}_H$ ($d\bar{a}_H = d(a_H1 + a_H2)/2$) nur für vier Verbindungen bestimmen läßt, wurde zusätzlich noch die bei allen Verbindungen zugängliche Größe $d(a_m+a_N)/2 / d\bar{a}_H$ berechnet. Sämtliche Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Außerdem sind in Abb.16 sowohl da_N/dT als auch $d(a_m+a_N)/2/dT$ gegen $d\bar{a}_H/dT$ aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung läßt sich bei beiden Funktionen eine Linearität erkennen, von der jeweils die Ergebnisse der Verbindung 13' stark abweichen. Dies wird jedoch verständlich, wenn man die Geometrie des Moleküls berücksichtigt. Im Unterschied zu den anderen Verbindungen tritt

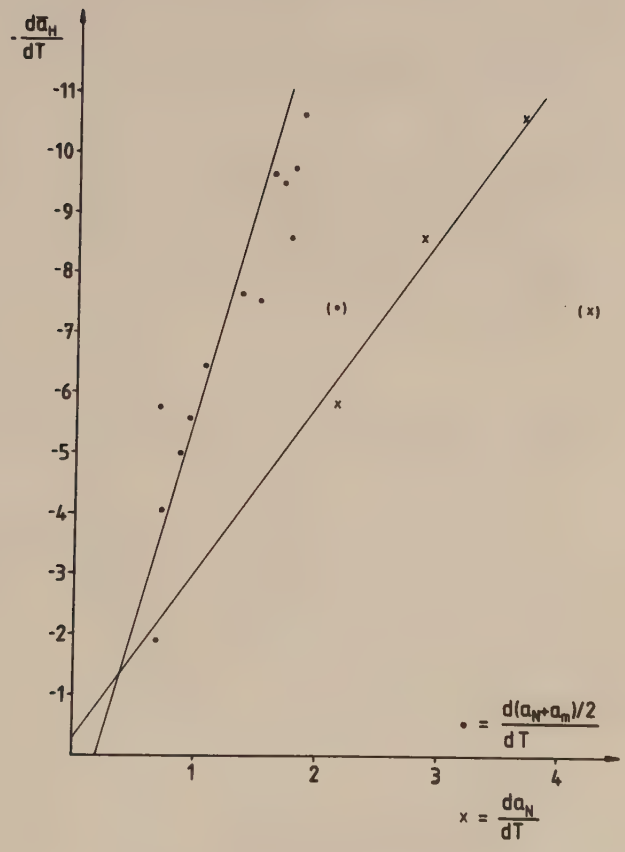


Abb. 16: Graphische Darstellung des Temperaturgradienten $d\bar{a}_H/dT$ gegen $d(a_N+a_m)/2/dT$ bzw. da_N/dT

hier eine starke Winkelspannung auf, die am Stickstoff ein Abweichen von der sp^3 Hybridisierung bewirken dürfte. Damit ist eine Anwendung von Gleichung 24, die gleichbleibende Hyper-

konjugationsparameter und eine sp^3 Hybridisierung am Stickstoff erfordert, nicht mehr zulässig. Deshalb wurden die Regressionsgeraden, deren Daten in Tabelle 7 wiedergegeben sind, nur für die restlichen Verbindungen berechnet. Da beide Geraden nahezu durch den Ursrung gehen, ist Gleichung 24 hinreichend genau erfüllt und es läßt sich somit die Größe von B_2^N abschätzen.

Tabelle 7: Ergebnisse der linearen Regression für

$$d(a_m+a_N)/2/dT = c_1\, d\overline{a_H}/dT + c_0 \qquad (25)$$

bzw. $$da_N/dT = c_1\, d\overline{a_H}/dT + c_0 \qquad (26)$$

und die nach Gl.24 abgeschätzte Größe B_2^N

	c_1	c_0	r^2	B_2^N
25	-0.16	0.2	0.8894	5 G
26	-0.35	-0.11	0.9996	10 G

Obwohl der Wert $B_2^N \approx 10$ G nur aus drei Messpunkten bestimmt ist, kommt er sicherlich dem wahren B_2^N näher als der aus einer Vielzahl von Messergebnissen abgeleitete, jedoch durch die Mittelung über da_N/dT und da_m/dT mit einem systematischen Fehler behaftete Wert von $\approx$ 5 G.

5.6.2.3 Tieftemperaturkonformation

Durch die vorliegende Symmetrie am C_α Atom bedingt, sind die in Abbildung 2 dargestellten thermodynamisch stabilen Tieftemperaturkonformationen a und b denkbar. Im Falle der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle entsprechen die Temperaturgradienten $d\overline{a_H}/dT$ und da_N/dT der mittleren Kopplung der Methylenprotonen und der Stickstoffkopplung der

der energetisch günstigen Konformation b und im Fall des 4-[(Trimethyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls der Konformation a.

Bei einigen Verbindungen, bei denen eine Änderung im Habitus der Spektren auftritt, wird jedoch eine Inäquivalenz der Methylenprotonen im ESR-Spektrum sichtbar und ihre Temperaturgradienten können getrennt vermessen werden. Es kommt in mehreren Fällen vor, daß zwar $da_H1/dT < 0$ aber $da_H2/dT > 0$ ist. Die möglichen thermodynamisch stabilen Formen liegen also nicht exakt bei $P = 0^o (180^o)$ bzw. $P = 90^o (270^o)$ sondern können auch dazwischen liegen. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß die energetisch günstigste Ruhelage nicht nur von der Symmetrie des C_α sondern auch der des X-Restes, hier speziell der Raumbeanspruchung der Stickstoffsubstituenten, abhängig ist.

Da der Mittelwert $d\overline{a_H}/dT$ jedoch immer kleiner Null und da_N/dT immer größer Null ist, läßt sich für die Geometrie der Tieftemperaturkonformation sämtlicher in dieser Arbeit untersuchten 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle ein Bereich b' von $P = 45^o (225^o)$ bis $P = 135^o (315^o)$ angeben.

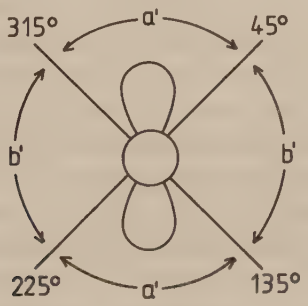


Abb. 17: Winkelbereich für die Lage des Stickstoffatoms
$a' \triangleq da_N/dT < 0$
$b' \triangleq da_N/dT > 0$

Durch Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten $d\langle\cos^2\theta\rangle/dT$ wurde versucht, diese Winkel exakt zu bestimmen. Dies gelang jedoch nur bei den Verbindungen 12', 14' und 15', deren Ergebnisse in Tabelle 9 aufgeführt sind. Die Gründe für das Scheitern dieser Methode bei den anderen Verbindungen werden im Kapitel 5.6.2.4 ausführlich besprochen.

Bei der Suche nach den Ursachen für die Bevorzugung einer bestimmten Tieftemperaturkonformation des para-Substituenten fällt auf, daß diese ausschließlich von der Art des zum Phenoxylring βständigen Schlüsselatoms abhängig ist. In Tabelle 8 sind die Tieftemperaturkonformationen der hier untersuchten Verbindungen und einige aus der Literatur bekannte Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 8: Aus der Literatur bekannte, bevorzugte Tieftemperaturkonformationen der verschiedenen Substituenten

X-Rest	C	N^+	P^+	S[37]	O	N
TT-Konformation	a'	a'	a'	a'	b'	b'

Hierbei fällt auf, daß bei Elementen der ersten Periode als Schlüsselatom die energetisch günstige Konformation von der Bindigkeit dieses Atoms und damit auch von der Sterik des X-Substituenten abhängig ist. Die beiden vierbindigen Atome C und N^+ bevorzugen a', während der dreibindige Stickstoff und der zweibindige Sauerstoff b' einnehmen. Die Elemente der zweiten Periode wie der vierbindige Phosphor und der Schwefel nehmen, obwohl letzterer in den untersuchten Fällen nur zweibindig ist, durchweg die Konformation a' ein.

Zu den gleichen Ergebnissen kamen K.S.Chen und J.K.Kochi[38], die bei ähnlichen Untersuchungen an verschieden substituierten

Ethylradikalen, welche ebenfalls eine zweizählige Symmetrie aufweisen, für βständige Elemente aus der zweiten Periode eine der Konformation a' entsprechende Geometrie fanden. Sie führen dies auf eine Wechselwirkung energetisch günstiger d-Orbitale des Schlüsselatoms mit dem freien Elektron zurück. Bei βständigen Atomen aus der ersten Periode stellten sie ebenfalls eine Abhängigkeit der Tieftemperaturkonformation von der Raumbeanspruchung des Substituenten sowie des Radikalzentrums fest. Ein tertiäres Kohlenstoffatom als Radikalzentrum in Verbindung mit einem raumbeanspruchenden Substituenten läßt diesen vorzugsweise die Konformation a' einnehmen.

5.6.2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rotation um $C_p - C_\alpha$ und der exakten Tieftemperaturkonformation

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben standen die $\langle \cos^2\theta \rangle$ Werte in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Hinderungspotential V_2 und der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtslage zur Verfügung. Durch Vergleich dieser Daten mit dem Experiment ist es am Beispiel der Verbindungen 12', 14' und 15' gelungen, die Geometrie der Tieftemperaturkonformation und die Aktivierungsenergien der gehinderten Rotation um $C_p - C_\alpha$ zu bestimmen (Tabelle 9). Um eine optimale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erzielen, mußte allerdings der Faktor $\rho_p B_2^H$, dessen Größe ursprünglich mit 22 G angenommen wurde (Kap. 5.6.2.1), geringfügig um zirka 6% geändert werden. Die Verhältnisse sind am Beispiel des 4-[(tert.-Butyl-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butylphenoxyls 14' in Abbildung 18 graphisch dargestellt. Aus dem Vergleich zweier voneinander unabhängiger Methoden des Einstiegs in das Tabellenwerk* ergibt sich zudem, da die Werte von dQ/dT und von d(D/S)/dT nur für $\rho_p B_0^H = 0$ zu demselben Ergebnis führen, daß dieser Faktor wie er in den Gleichungen 7 und 8 vorkommt entweder vernachlässigbar klein oder gleich Null ist.

* vergleiche Kapitel 5.1.2.1

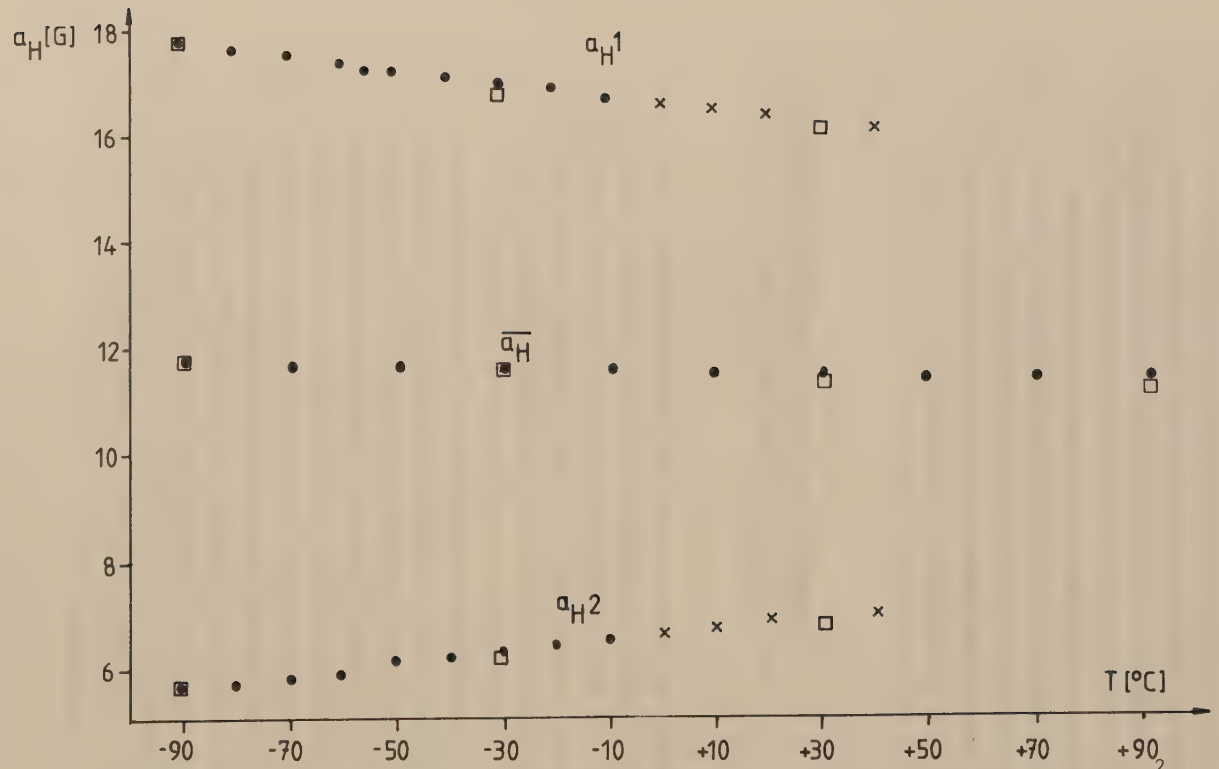


Abb. 18: Vergleich der experimentellen Protonenkopplungen von Verbindung 14' mit theoretischen $\langle\cos^2\theta\rangle$ Werten und einem Faktor $\rho_p B_2^H$=20,7 G ● experimentelle Werte □ theoretische Werte × aus der Summe $a_H^1 + a_H^2$ und Δa berechnete Werte

Tabelle 9: Hyperkonjugationsparameter, Hyperkonjugationswinkel und Aktivierungsenergien für die Rotation um die C_p-C_α Bindung.

Verbindung	B_2^H[G]	$\rho_p B_0^H$[G]	V_2 [kJ/mol]	θ_N	$\theta_H 1$	$\theta_H 2$ [Grad]
12'	57,6	21,7	5	78	198	318
14'	55,0	20,7	6,7	55,6	175,6	295.6
15'	58	22	2,5-2,9	0	120	240

Wie bei den Verbindungen 12' und 14' muß auch bei vielen anderen Verbindungen der Faktor $\rho_p B_2^H$ etwas korrigiert werden. Die Mittelwerte der Methylenprotonenkopplungen streben bei diesen nicht gegen den für hohe Temperaturen bzw. freie Rotation angenommenen Grenzwert von 11 G, der sich mit $\langle\cos^2\theta\rangle = 0{,}5$ und den Werten ρ_p=0,376 und B_2^H = 58,5 G nach Gleichung 2 ergibt, sondern unterschreiten diesen, wie aus der Abbildung 19, die der Übersichtlichkeit wegen nur wenige Beispiele zeigt, zu ersehen ist, deutlich. Eine Abschätzung des neuen Grenzwertes führt zu einem Wert von zirka 10 G. Dieser Abweichung muß eine Änderung von B_2^H um zirka 10% zu Grunde liegen, da eine mögliche Änderung der freien Spindichte in der para-Position um 1-2% bei weitem nicht ausreicht, den Fehler zu verursachen. Zudem sind die Vorzeichen der Spindichten in der meta- und para- Position entgegengesetzt[39], was sogar eine Vergrößerung der Kopplungen und damit des Fehlers bewirken würde. Der Hyperkonjugationsparameter muß also bei jeder Substanz neu bestimmt werden, doch dürften die Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zwischen 50 und 60 G liegen, sodaß die Gleichungen 7 und 8 mit dem benutzten Potential V einen qualitativen Vergleich durchaus zulassen. Die für die Verbindungen 12' und 14' bestimmten Werte sind in der Tabelle 9 aufgeführt.

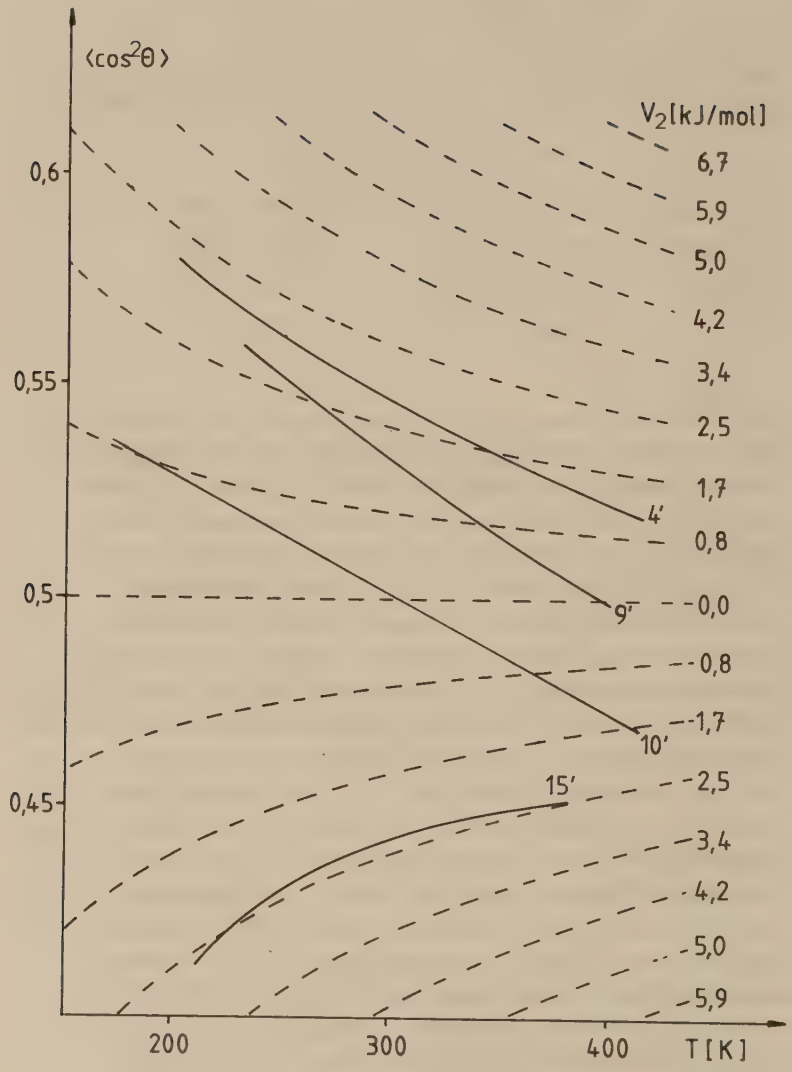
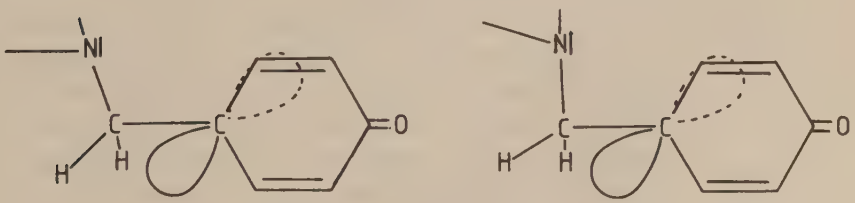


Abb. 19: Vergleich der theoretischen Daten (symmetrische Konformationen $P = 0^{o}$ und $P = 90^{o}$) mit den experimentellen Kurven ($\rho_p B_2^H = 22G$)

Im Gegensatz zu den Verbindungen 12', 14' und 15' stimmen die experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeiten $d\langle\cos^2\theta\rangle/dT$ der restlichen 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle jedoch mit keinem theoretischen Datensatz überein. Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, sind die experimentellen Steigungen immer größer als die maximalen theoretischen, die man für $P=90^{\circ}$ erhält. Diese Geometrie muß aber zudem wegen der Unsymmetrie des X-Restes bei den meisten Verbindungen ausgeschlossen werden. Eine exakte Bestimmung der Tieftemperaturkonformation und der Aktivierungsenergie der Rotation um die C_p-C_α Bindung ist bei diesen Verbindungen ohnehin nicht möglich, da hier nur gemittelte Methylenprotonenkopplungen experimentell bestimmbar sind und eine Mittelung über verschiedene Kopplungspaare, die unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen, zu demselben Mittelwert führen kann. Trotzdem sollten auch die gefundenen mittleren Steigungen mit irgendeiner theoretischen übereinstimmen. Als mögliche Gründe für diese Diskrepanz kommen ausgehend von den Gleichungen 7 und 8 mehrere Ursachen in Betracht: J.K.Kochi diskutiert bei ESR-Untersuchungen geeigneter Ethylradikale eine temperaturabhängige sp^3-Verzerrung des C_α Atoms.



sp^3 $\qquad$ sp^3-verzerrt

$a_H = B_2^H \rho_p \langle\cos^2\theta_H\rangle$ $\qquad$ $a'_H = B'^H_2 \rho_p \langle\cos^2\theta_H\rangle$

Abb.20: Schematische Darstellung einer sp^3-verzerrten Geometrie am C_α Atom.

Als Ursache hierfür gibt er eine Wechselwirkung von d-Orbitalen mit dem p-Elektron an, wodurch der Substituent eine gegenüber dem Elektron ekliptische Konformation einnimmt. Der Stickstoff verfügt zwar über keine energetisch günstigen d-Orbitale und liegt außerdem bei den 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen in der Knotenebene der p-Elektronenwolke, doch ließen sich die großen Steigungen durch eine substanzspezifische, temperaturabhängige Verzerrung erklären.

Als Ursache für die unzulängliche Übereinstimmung steht auch das in Gleichung 12 widergegebene symmetrische Potential $V(\theta)$ zur Diskussion. Für die Berechnung wurde vorausgesetzt, daß der Substituent X keinen Einfluß auf die Form des Hinderungspotentials der Rotation um C_p-C_α hat, sondern nur dessen Amplitude ändert. Nachdem aber auf Grund der Unsymmetrie des Substituenten Verschiebungen des Potentials um den Winkel P, wie im vorigen Kapitel erwähnt, zugelassen werden müssen, ist es fraglich, ob von der Symmetrie und Raumbeanspruchung des Substituenten nicht auch die Form des Potentials beeinflußt wird. Ähnliche Überlegungen veranlaßten K.Scheffler das Potential wie in Abbildung 21 dargestellt abzuändern[40]. Speziell sterisch anspruchsvollen Gruppen sollte es nicht mehr möglich sein auch bei sehr hohen Temperaturen frei zu rotieren.

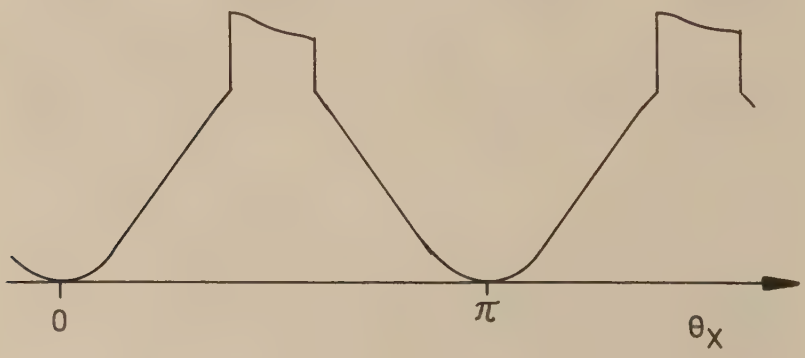


Abb.21: Darstellung des abgeänderten Potentials $V(\theta)$.

Dieses Modell bewirkt zwar bei den mit Alkyl-oder Phosphonium-Gruppen substituierten Verbindungen eine Annäherung von Theorie und Experiment. Die Steigung $d\bar{a}_H/dT$ der hier untersuchten Amine würde jedoch, da $\langle\cos^2\theta\rangle$ nicht mehr auf 0,5 absinken kann, eher noch flacher. Eine weitergehendere substituentenabhängige Änderung erscheint auch nicht mehr sinnvoll, da bei Verwendung einer großen Zahl von Parametern eine eindeutige Lösung fraglich ist.

Beläßt man also das Potential in seiner ursprünglichen Form und läßt nur eine Verschiebung um den Winkel P zu, so muß trotzdem berücksichtigt werden, daß der para-Substituent mehrere Konformationen einnehmen kann. Sind die Übergänge zwischen diesen genügend langsam, so müssen diese Konformere auch hinsichtlich der Rotation um die C_p-C_α Bindung getrennt betrachtet werden. Außer der Größe des Hinderungspotentials kann bei diesen Konformeren auch dessen Verschiebung um P und damit die Geometrie der Tieftemperaturkonformation unterschiedlich sein. Die Zahl der möglichen Konformeren schwankt und kann bei den hier untersuchten Verbindungen bis zu 24 erreichen*. Die Art ihrer Übergänge und die entsprechenden thermodynamischen Daten werden im Kapitel 5.7 diskutiert. Im Unterschied zu den übrigen Verbindungen kann offenbar bei 12' und 14' je eine Konformation vermessen werden, wogegen die Meßergebnisse bei den anderen Verbindungen als Mittelwerte über mehrere Konformationen aufzufassen sind. Dies gilt auch für die Verbindung 9', bei der die beiden über einen längeren Temperaturbereich ermittelten Kopplungen ihrerseits als Mittelwerte über mehrere Rotationskonformere der unsymmetrischen Stickstoffsubstituenten aufzufassen sind. Die im Vergleich zu große Steigung kann somit als eine temperaturabhängige Änderung der Population aufgefaßt werden.

Eine Entscheidung welche dieser Fehlerquellen zu welchem Prozentsatz für die Unstimmigkeiten verantwortlich ist kann jedoch nicht getroffen werden. Sicher spielen aber Populationsänderungen eine wesentliche Rolle, sodaß exakte Angaben über die Aktivierungs-

*Vergleiche die Abbildungen 5 und 10

energie und mit dem Winkel P über die Geometrie der Tieftemperaturkonformation nur für Verbindungen gemacht werden können deren einzelne Konformere über einen größeren Temperaturbereich vermessen werden können, wie eben bei den Verbindungen 12' und 14'. Gestützt wird diese Annahme durch die Ergebnisse bei dem 4-[(Trimethyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl 15'. Aus Gründen der Symmetrie am Stickstoff ($R^1=R^2=R^3$) müssen bei dieser Verbindung alle möglichen Konformeren über den ganzen Temperaturbereich gleich besetzt sein. Außerdem muß eine Grundkonformation mit $P = 0^o$ vorliegen. Der ebenfalls in Abbildung 19 dargestellte Vergleich der Meßdaten mit der Theorie, dem ein Wert für $\rho_p B_2^H$ = 22 G zugrunde liegt, bringt zwar keine völlige Übereinstimmung doch liegt hier der Fehler eher bei der Kurvenform als an ihrer Steigung.

5.7 Temperaturabhängige Änderung im Habitus der ESR-Spektren

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle zu synthetisieren, die außer einer Temperaturabhängigkeit der Methylenprotonenkopplung auch eine Änderung ihrer Linienstruktur und somit die Kopplungsparameter einzelner Konformerer im ESR-Spektrum zeigen. Es ist möglich die beobachteten Koaleszenzerscheinungen zwei unterschiedlichen Prozessen zuzuordnen. Im Gegensatz zu den 4-(Phosphonium-methyl)-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen sind bei den 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxylen zwei verschiedene Übergänge möglich. Zum einen kann eine Rotation um die C_α-N Bindungsachse über je drei Konformere mitteln und zum anderen ist eine Inversion am Stickstoff denkbar, die, da sie zu einer ekliptischen Stellung führen würde, aus energetischen Gründen mit einer Drehung von 60^o um die C_α-N Bindung einhergeht (vergl. Abb.22).

Dieser Prozeß kann über alle Konformere mitteln und sollte sich hinsichtlich der thermodynamischen Daten von einer Rotation die ohne Aufweitung der Pyramide erfolgt unterscheiden.

Dies bedeutet für Verbindungen mit drei verschiedenen Resten am Stickstoff ($E \neq R^2 \neq R^3$), daß eine Äquivalenz der Methylenprotonen nur durch eine schnelle Inversion bewirkt werden kann. Bei langsamer Inversion aber schneller Rotation sollten normalerweise die Mittelwerte $\overline{a_H 1}$ und $\overline{a_H 2}$ wegen ihrer immer noch unterschiedlichen Umgebung nicht identisch sein.

$$\overline{a_H 1} = \frac{a_H E R^2 + a_H R^3 E + a_H R^2 R^3}{3} \neq \overline{a_H 2} = \frac{a_H R^3 R^2 + a_H R^2 E + a_H E R^3}{3} \quad (27)$$

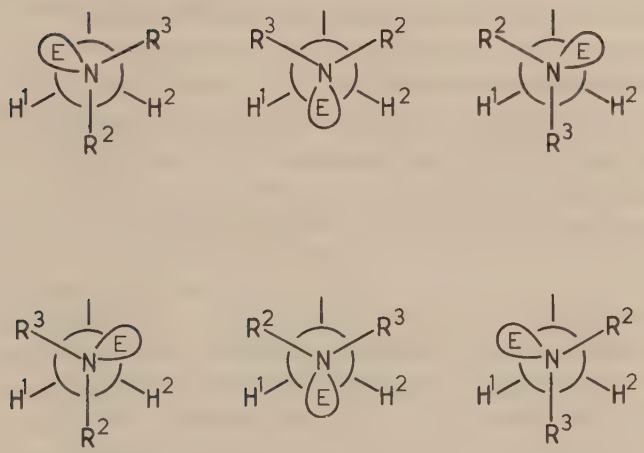


Abb.22: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Umgebung der Methylenprotonen.

Sind beide Prozesse langsam (tiefe Temperatur), so ist ein kompliziertes ESR-Spektrum durch die Überlagerung der unterschiedlichen Signale von im allgemeinen drei Enantiomerenpaaren zu erwarten. Dieses Aufspaltungsbild geht bei schneller Rotation (erhöhte Temperatur) über ein Koaleszenzgebiet in ein rotationsgemitteltes Quartett mit den Kopplungen $\overline{a_H^1}$ und $\overline{a_H^2}$ (Gl. 27) über. Diese beiden Aufspaltungen werden bei höheren Temperaturen durch den einsetzenden Inversionsprozeß oberhalb eines zweiten Koaleszenzgebietes zu äquivalenten Kopplungen gemittelt. Das ESR-Spektrum hat jetzt einen "Triplett"-Charakter.

Ist die Inversion der schnellere Prozeß, läßt sich die Rotation nicht beobachten, da die Inversion schon über alle Kopplungen mittelt und zum Triplett-Spektrum führt.

Bei Verbindungen mit zwei gleichen Resten ($R^2=R^3$) können beide Prozesse über die verschiedenen Kopplungen mitteln, sodaß nur derjenige mit der größeren Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden kann. Eine Unterscheidung auf Grund des Aufspaltungsmusters kann deshalb nicht erfolgen.

Auf die Experimente übertragen bedeutet dies: Bei den Verbindungen 3', 4' und 10' mit zwei gleichen Stickstoffsubstituenten kann zwischen Rotation und Inversion nicht unterschieden werden. Mit der Koaleszenz wird hier immer nur der schnellere Prozeß beobachtet. Zudem ist bei der Verbindung 10' auch noch eine Ringinversion denkbar.

Die Verbindung 13' zeigt bei Raumtemperatur ein Quartett (vergl. in Abb.15 das Spektrum v. 11') . Dies entspricht einer im Verhältnis zur ESR-Zeitskala langsamen Inversion. Das Koaleszenzgebiet liegt jedoch oberhalb des meßbaren Temperaturbereiches und kann mit Hilfe der Kernresonanz vermessen werden. Mit der Bedingung für $k_c = 6{,}22\ \Delta a$ (siehe Seite 6) bei einer Kopplungsdifferenz von 0,7 G errechnet sich unter Verwendung der in Tabelle 4 aufgeführten, mit Hilfe der Kernresonanz ermittelten Aktivierungsparameter, die Koaleszenztemperatur bei Anwendung der ESR-Methode zu ungefähr 230°C.

Ebenfalls ein Quartettspektrum zeigt die Verbindung 11'. Hier ist jedoch bei tieferen Temperaturen (-80^{o}) eine Koaleszenz der mittleren Signale zu beobachten. Wegen der unter anderem durch das chirale Kohlenstoffatom am Morpholinsubstituenten bedingten Vielzahl der theoretisch möglichen Konformeren (vergl. Abb.10) und wegen der geringen Aussagekraft des ^{1}H-NMR Spektrums von Verbindung 11, das trotz des chiralen Kohlenstoffs für die beiden Methylenprotonen an Stelle des erwarteten AB-Systems ein Singulett zeigt, ist jedoch eine Zuordnung dieses Übergangs nicht möglich.

Bei der Verbindung 12', deren Phenol 12 in der Kernresonanz auf Grund des chiralen Kohlenstoffatoms für die beiden Methylenprotonen ein AB-Spektrum zeigt, sind wie in Kapitel 4.1 vermutet im ESR-Spektrum mindestens vier Konformere zu sehen. Die Vielzahl der Linien und die starke Temperaturabhängigkeit der Kopplungen machen jedoch die Spektren im Hinblick auf die dynamischen Prozesse nicht auswertbar.

Bei der Verbindung 7' dem 4-[(Benzyl-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl wird ein zweiter Prozeß sichtbar. Wie in Abbildung 23 dargestellt werden die Linien der mittleren Signale unterhalb einer Koaleszenztemperatur T_{C1} ($\approx 5^{o}$C) wieder schmäler und es entsteht das für langsame Inversion und schnelle Rotation erwartete Spektrum. Bevor sie jedoch ihre natürliche Breite erreicht haben tritt eine erneute Verbreiterung mit einer zweiten Koaleszenztemperatur T_{C2} ($\approx -80^{o}$C) auf. Dieser zweite dynamische Vorgang muß mit einer langsam werdenden Rotation erklärt werden. Wegen des Gefrierpunktes des Lösungsmittels blieben jedoch die Kopplungsdifferenzen der jeweiligen Rotameren unbekannt. Ein Wechsel des Lösungsmittels zum Beispiel zu n-Pentan brachte ebenfalls kein besseres Ergebnis, da sich die Koaleszenztemperatur T_{C2} ebenfalls nach unten verschiebt. Die Lebensdauer der einzelnen Konformeren ist anscheinend außer von der Temperatur auch stark von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig.

Die Zuordnung der dynamischen Prozesse mit den entsprechenden Koaleszenzzemperaturen ist der Tabelle 10 zu entnehmen.

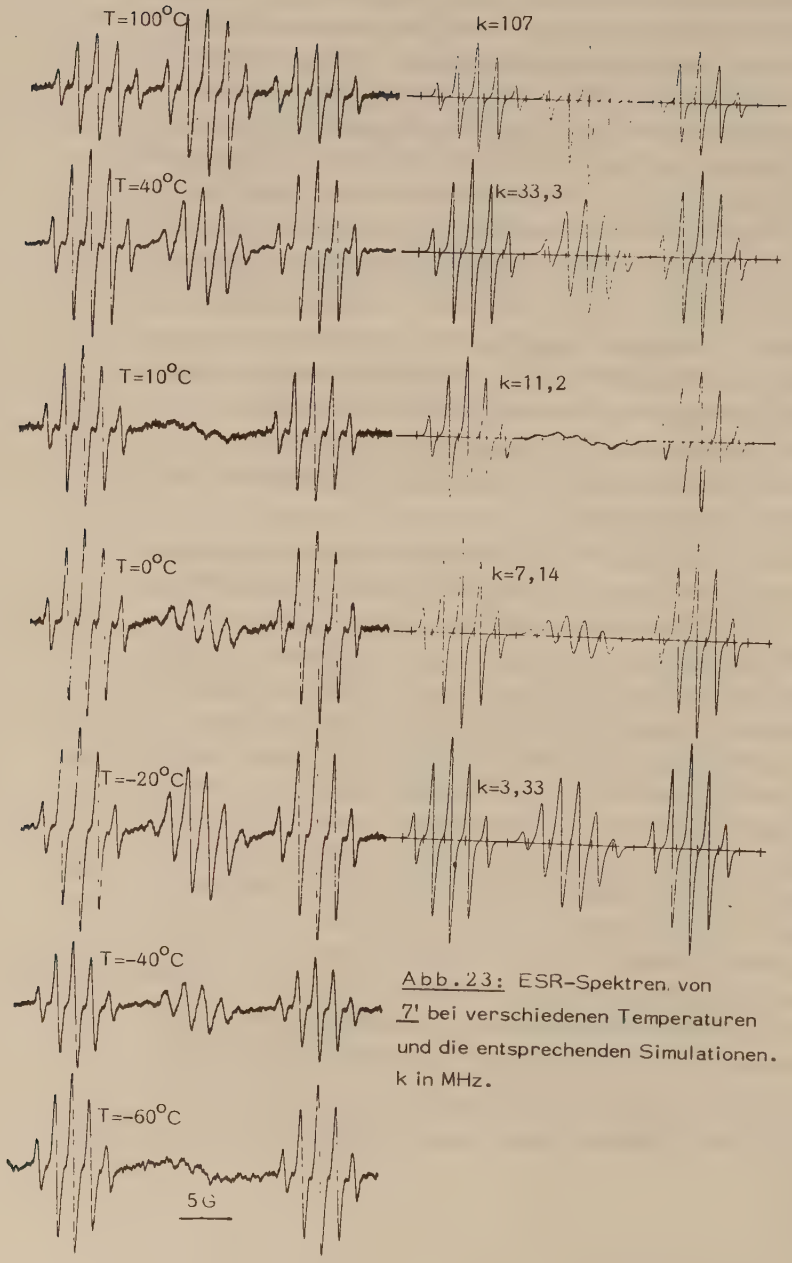


Abb.23: ESR-Spektren von 7' bei verschiedenen Temperaturen und die entsprechenden Simulationen. k in MHz.

Tabelle 10: Koaleszenztemperaturen ($\pm$ 5°C) und deren Zuordnung zu den beiden dynamischen Prozessen.

Verbindung	Koaleszenztemperatur [°C]	Zuordnung der Koaleszenz	Aufspaltungsbild unterhalb T_C
1'	—	—	—
2'	—	—	—
3'	-100	?	?
4'	-80	?	?
5'	-90	Inversion	Quartett
6'	-90	Inversion	Quartett
7'	+5	Inversion	Quartett
	-90	Rotation	?
8'	-80	Inversion	Quartett
9'	-25	Inversion	Quartett
10'	-80	?	?
11'	-80	?	?
12'	—	—	—
13'	—	—	—
14'	+35	Inversion	Quartett
15'	—	—	—

5.7.1 Ermittlung der thermodynamischen Daten

Für alle diese im ESR-Bereich sichtbaren Prozesse wurde versucht, die Größe der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen durch Computer-Angleichung von gemessenen und berechneten Spektren zu bestimmen (siehe Abb.23). Die auf der Grundlage der Blochschen Gleichungen durchgeführten Simulationen[40] der Spektren erfordern als Eingabedaten im wesentlichen die Eigen-

breite der Linien, die Hyperfeinstrukturparameter der koppelnden Kerne sowie als variablen Parameter die Geschwindigkeitskonstante k. Von diesen lassen sich sowohl die Hyperfeinstrukturparameter als auch die Linienbreite aus den beiden äußeren von der Dynamik unbeeinflußten Komponenten des Spektrums entnehmen. Da die experimentell gefundene Linienform einer Gauß-Verteilung entspricht, die Blochschen Gleichungen aber zu einer Lorentz-Verteilung führen[5], mußte diese durch Überlagerung der unaufgelösten Kopplungen der tertiären Butylprotonen erzielt werden. Die Kopplung und die Linienbreite dieser Protonen wurden so gewählt, daß die resultierende Linienform mit dem Experiment übereinstimmt.

Unbekannt sind die unterschiedlichen Kopplungsparameter der Methylenprotonen oberhalb und in manchen Fällen auch unterhalb der Koaleszenztemperatur T_C, wenn der Temperaturbereich des Lösungsmittels nicht ausreicht um noch zu scharfen, auswertbaren Spektren zu gelangen. Bei den Verbindungen 9' und 14' wurden deshalb die aus den Messungen bei tiefen Temperaturen bekannten Differenzen Δa wie in Abbildung 24 dargestellt gegen die Temperatur aufgetragen und linear extrapoliert. Aus den so erhaltenen Differenzen und den aus den Spektren abzulesenden Summen $a_H1 + a_H2$ ließen sich dann die Kopplungen in 1. Näherung ermitteln. Bei der Verbindung 8', deren Kopplungsdifferenz bei tiefen Temperaturen in der Größenordnung von der der Verbindung 9' liegt, war wegen des begrenzten Temperaturbereiches aus Mangel an Messpunkten eine lineare Extrapolation nicht möglich. Der Temperaturverlauf von Δa wurde deshalb von Verbindung 9' übernommen. Für die Simulation der Prozesse bei den Verbindungen 5', 6' und 7', deren Methylenprotonen eine relativ geringe Kopplungsdifferenz von 1-2 G aufweisen, wurden diese über den gesamten Bereich als konstant angenommen. Der dadurch bedingte systematische Fehler wurde durch Variation der Δa Werte am Beispiel der Verbindung 3', bei der die Kopplungsdifferenz nicht exakt bestimmt werden konnte, auf ungefähr 10% ($\Delta H^{\neq}$) geschätzt. Eine Bestimmung der Aktivierungsparameter des zweiten, bei tieferen Temperaturen auftretenden Rotationsübergangs von Verbindung 7' und der Übergänge der Verbindungen 4', 10' und 11' war

nicht möglich. Die Zahl der geeigneten Spektren ist, wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses bei tiefen Temperaturen und wiederum wegen des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, zu gering um die Parameter a_H1 und a_H2 auch nur annähernd abzuschätzen.

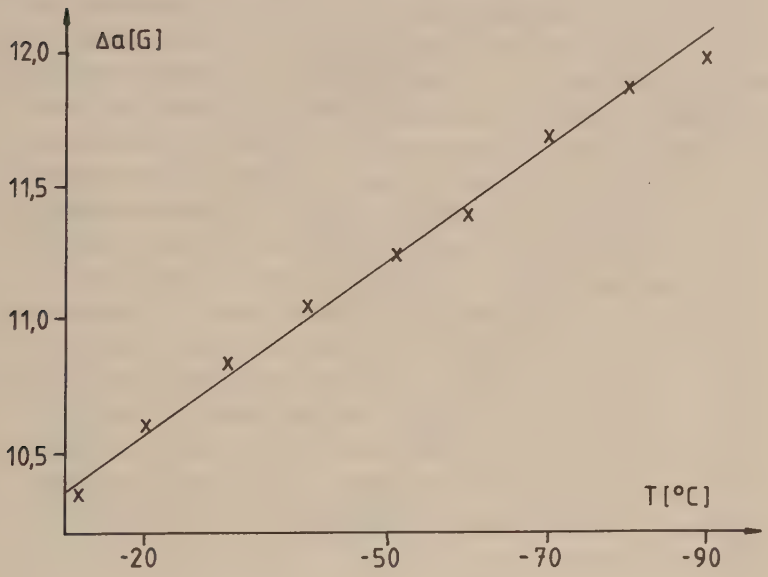


Abb. 24: Kopplungsdifferenz der Methylenprotonen von Verb. 14'
$d\Delta a/dT = -23,3\ mG/^{\circ}C$

Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind mit den Kopplungsparametern in der Tabelle 17 im experimentellen Teil aufgeführt. Außerdem sind die Daten exemplarisch für einige Verbindungen in Abbildung 25 als Eyring-Diagramm

$$\ln\frac{kh}{k_B T} = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}$$

in logarithmischer Darstellung wiedergegeben.

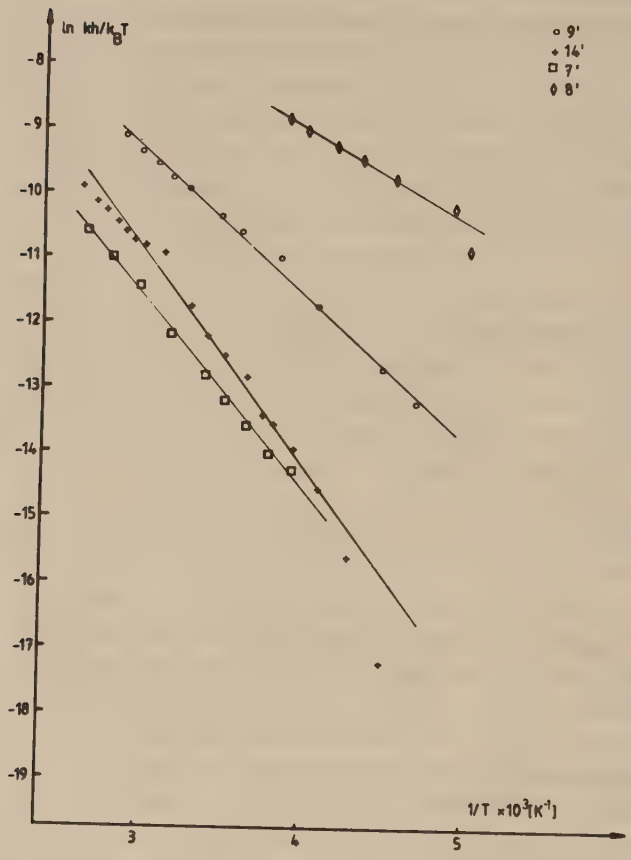


Abb.25: Eyring-Diagramm der Verbindungen 7', 8', 9' u. 14'.

Die durch lineare Regression erhaltenen Aktivierungsparameter und die sich nach der Arrhenius-Beziehung

$$\ln k = \ln k_o - E_A/RT$$

ergebenden Aktivierungsgrößen sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Als Maß für die Güte der Anpassung wurde wiederum der Korrelationskoeffizient r^2 ermittelt. Dieser berücksichtigt allerdings keine systematischen Fehler, die zum Beispiel durch mögliche konkurrierende intramolekulare Konformationsänderungen, welche unter Umständen im Spektrum nicht zu erkennen sind, oder durch eine Änderung der Kopplungsdifferenz als Funktion von der Temperatur verursacht werden könnten. Um auch diesen Fehler abzuschätzen wurde bei der Simulation der ESR-Spektren von Verbindung 3', bei welcher der Fehler am größten sein sollte (vergl.S.62), die Kopplungsdifferenz, die durch verschiedene Simulationen auf 1,8 G geschätzt wurde, zwischen 1,5 und 2,5 G sinnvoll variiert. Hierbei trat für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ lediglich eine Abweichung von 10% auf, während die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ verhältnismäßig stark um zirka 50% differiert. Trotzdem liegen bei dieser und den übrigen Verbindungen, bei denen der Fehler eher kleiner sein sollte, die $\Delta S^{\neq}$ Werte so nahe bei Null, wie es für einen thermischen Inversionsprozeß, der im angeregten Zustand ohne Dissoziation verläuft, zu erwarten ist[41]. Zum besseren Vergleich sind in der Tabelle 11 außer den recht genau zu bestimmenden Werten für die freie Aktivierungsenergie bei der Koaleszenztemperatur $\Delta G_C^{\neq}$ auch die Werte für die freie Aktivierungsenergie $\Delta G_{(300K)}^{\neq}$ angegeben.

Tabelle 11: Nach Arrhenius bzw. Eyring berechnete Aktivierungsparameter

Verb.	$\Delta H^{\neq}\left[\frac{kJ}{Mol}\right]$	$\Delta S^{\neq}\left[\frac{J}{MolK}\right]$	r^2	$\Delta G^{\neq}_{(300K)}\left[\frac{kJ}{Mol}\right]$	$\Delta G^{\neq}_{C}\left[\frac{kJ}{Mol}\right]$	$E_A\left[\frac{kJ}{Mol}\right]$	k_0	r^2
3'	14,6	-26,6	0,9956	22,6	19,2	16,4	$5,0X10^{11}$	0,9968
5'	21,8	10,2	0,9863	18,8	19,9	23,5	$3,8X10^{13}$	0,9876
6'	22,7	14,4	0,9215	18,4	20,1	24,4	$6,5X10^{13}$	0,9303
7'	24,8	-21,5	0,9969	31,3	30,8	27,4	$1,3X10^{12}$	0,9973
8'	12,0	-26,3	0,9915	19,9	17,1	13,9	$5,4X10^{11}$	0,9939
9'	18,8	-20,6	0,9941	25,0	23,9	21,2	$1,4X10^{12}$	0,9838
14'	28,2	-5,4	0,9866	29,8	29,8	30,6	$8,8X10^{12}$	0,9894

Interessant ist auch ein Vergleich mit Aktivierungsparametern die an ähnlichen aber diamagnetischen Verbindungen mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt wurden (vergl. Tabelle 12)[42,43,44]. Wegen der kurzen Lebensdauer der Konformeren mußten diese Daten jedoch in einem wesentlich tiefer liegenden Temperaturbereich ermittelt werden (zirka -150°C). Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstante k_C die von C.H.Bushweller für das Di-benzyl-methylamin bei -140°C ermittelt wurde (k_C=28 Hz) mit der aus der Regressionsgerade von Verbindung 7' für -140°C bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (k=37 Hz), so stimmen diese nahezu überein. Bei dieser Verbindung scheint also ein Anschluß an die Kernresonanz möglich zu sein. Auch die Aktivierungsparameter haben eine vergleichbare Größe. So liegen z.B. die $\Delta H^{\neq}$ Werte der in Tabelle 12 aufgeführten diamagnetischen Verbindungen zwischen 25 und 35 kJ/mol in dem selben Bereich wie die $\Delta H^{\neq}$ Werte der in dieser Arbeit untersuchten paramagnetischen Verbindungen (15-28 kJ/mol). Dies läßt den Schluß zu, daß die Aktivierungsparameter im wesentlichen von strukturellen Unterschieden und vom Lösungsmittel abhängig sind. Der Paramagnetismus der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle sollte also keinen Einfluß auf die Größe der Aktivierungsparameter haben.

Tabelle 12: Aus der Literatur bekannte mit der Kernresonanz ermittelte Inversionsgrößen von Tri-alkyl-aminen ($NR^1R^2R^3$). Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_C^{\neq}$ bei der Koaleszenztemperatur T_C.

Verbindung	Lösungsmittel	$\Delta H^{\neq}$ [kJ/mol]	$\Delta S^{\neq}$ [J/molK]	$\Delta G_C^{\neq}$ [kJ/mol]	T_C [°C]
R^1=R^2=C_6H_5-CH_2- [42] R^3=CH_3-	CH_2CHCl	30,1±1,6	16,7±12,6	27,5±0,8	-141
R^1=t-C_4H_9 [43] R^2=C_6H_5-CH_2- R^3=CH_3-	CD_2CDCl			25,9±0,8	-140
R^1=t-C_4H_9 [44] R^2=-CD_3 R^3=-CH_2CD_3	CH_2CHCl	35,6±1,7	33,5±12,6	30,1±0,8	-128
R^1=R^2=-CH_2CD_3 [44] R^3=t-C_4H_9	$CBrF_3$	25,9±1,7	12,6±12,6	25,1±0,4	-157

6.0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol und verschiedene 4-[(Mono- bzw. Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole dargestellt, ihre Struktur mit Hilfe der IR-, Massen- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie gesichert und deren Oxidationsprodukte, die entsprechenden Aroxyle, ESR-spektroskopisch untersucht.

Die Auswertung der Spektren ergab für die Kopplung der Methylen-protonen und des Stickstoffs eine Temperaturabhängigkeit, die auf eine gehinderte Rotation des para-Substituenten um die C_p—C_α Bindung schließen läßt.

Die Vorzeichen der Temperaturgradienten liefern als thermodynamisch stabile Formen für die 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyle eine Geometrie, bei der der Stickstoff in der Nähe der Phenoxylebene angeordnet ist. Bei dem 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl hingegen ist der Stickstoff in einer Konformation zu finden, bei der die C_α-N Bindungsachse um 90° gegen die Phenoxylebene verdreht ist.

Durch Vergleich der experimentellen Temperaturabhängigkeit mit theoretischen Daten konnte die Konformation des para-Substituenten relativ zum Phenoxylteil genauer bestimmt und die Größe der Rotationsbarriere bei geeigneten Verbindungen ermittelt werden. Die Hinderungsenergien die erhalten wurden, liegen zwischen 2 und 7 kJ/mol. Bei den übrigen Verbindungen blieb dieses Vorhaben erfolglos, da deren Messergebnisse als Mittelwerte über mehrere Konformationen des unsymmetrischen para-Substituenten aufzufassen sind. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment lassen sich hier durch eine temperaturabhängige Änderung der Populationen erklären.

Die Analyse der temperaturabhängigen Kopplungen ergab entgegen der ursprünglichen Annahme eine geringfügige Abhängigkeit des Hyperkonjugationsparameters B_2^H vom Substituenten in der Größenordnung von 10%. Der Hyperkonjugationsparameter B_2^H konnte durch Korrelation des Temperaturgradienten der Stickstoffkopplung

mit dem der Kopplung der Methylenprotonen zu $B_2^N \approx 10$ G abgeschätzt werden.

Weiter sind in den Spektren alternierende Linienbreiten zu beobachten. In den meisten Fällen ist bei hohen Temperaturen ein Triplett der Methylenprotonen zu erkennen, das bei tieferer Temperatur über ein Koaleszenzgebiet in ein durch eine Inäquivalenz der Methylenprotonen hervorgerufenes Quartett übergeht. Das Spektrum des 4-[(Benzyl-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls zeigt bei weiterer Temperaturerniedrigung ein zweites Koaleszezgebiet, das jedoch nicht mehr unterschritten werden konnte.
Die Linienverbreiterung läßt sich auf ein dynamisches Gleichgewicht zurückführen, dem Rotationsübergänge um die C_α–N Bindung bzw. Stickstoffinversionen zugeordnet werden konnten. Durch Linienformanalysen wurde versucht, die Aktivierungsparameter dieser Prozesse zu bestimmen. Dies gelang bei den Verbindungen, für die die erforderlichen spektralen Parameter experimentell zugänglich waren und führte bei den mit der ESR-Methode wohl erstmals vermessenen Inversionsprozessen zu freien Aktivierungsenergien $\Delta G_C^{\neq}$, die zwischen 17 und 30 kJ/mol liegen. Eine Gegenüberstellung mit Inversionsdaten, die an strukturell vergleichbaren diamagnetischen Verbindungen mit Hilfe der Kernresonanz-Methode bestimmt wurden, läßt den Schluß zu, daß die Größe der Inversionsbarriere unabhängig ist vom Paramagnetismus der hier untersuchten Moleküle.

B EXPERIMENTELLER TEIL

1.0 Allgemeines

1.1 Aufnahme der Spektren

IR

Perkin - Elmer IR Spektrophotometer 221
Beckmann IR Spektrophotometer 8

Massenspektren

AEI MS-9 Massenspektrometer bei einem Normalauflösungsvermögen von zirka 3000 und 70 eV Elektronenenergie

^{1}H - NMR

Varian EM 360
Bruker WH 90
Temperatureinheit B-ST 100/700C

ESR

Varian E 12
Temperatureinheit V 4540
Dateneinheit S 122

EDV

Die Computersimulationen wurden am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen auf einer TR 440 durchgeführt.

Für die Unterstützung bei den ESR-Messungen und bei den Spektrensimulationen danke ich Herrn P.Schuler herzlich.

1.2 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Tübingen durchgeführt.

1.3 Durchführung der ESR Messungen

Alle ESR-Untersuchungen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wurde der von F.Meyer und G.Ronge[45] beschriebene Reinigungsturm benutzt.

Die Darstellung aller Phenoxyle erfolgte durch Oxidation der entsprechenden Phenole mit PbO_2 im Meßröhrchen.

Die Spektren wurden mit einer Magnetfeldmodulation von 100 KHz aufgenommen.

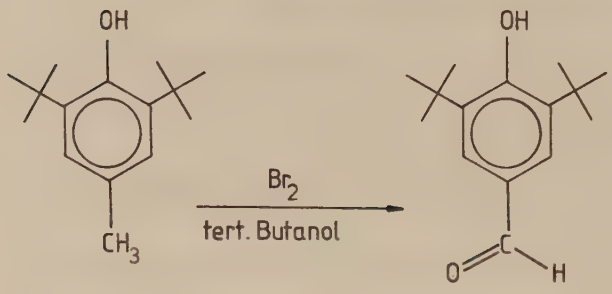
Die g-Faktoren wurden durch Relativmessungen unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und des 4-tert.-Butoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls (g = 2,004627 in Benzol) als Standard ermittelt.

2.0 Darstellung der Verbindungen

Käuflich erworben wurden: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, 4-[(Di-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol, tert.-Butyl-methyl-amin, tert.Butyl-amin, Di-ethyl-amin, N-Benzyl-methyl-amin, N-Benzyl-iso-propyl-amin, Anilin, N-Ethyl-anilin, N-Ethyl-m-toluidin, 2-Methyl-morpholin, Morpholin, 2-Methyl-piperidin, 2,2 Di-methyl-azeridin.

2.1 Ausgangsverbindungen

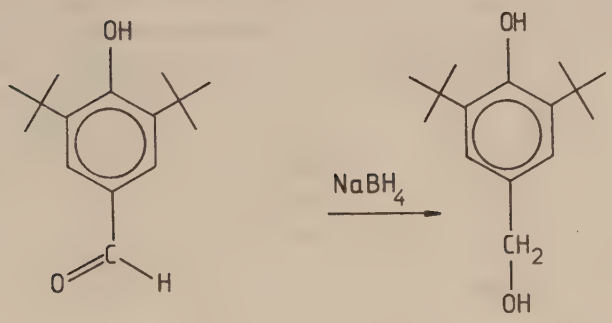
2.1.1 Synthese des 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyds



Arbeitsvorschrift[10,21]:

Zu einer Lösung von 22,3g (0,1 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol in 300ml tert.-Butanol werden bei Raumtemperatur 64 g (0,4 Mol) Brom unter Rühren zugegeben. Die Temperatur steigt auf 67°C bevor sich die Mischung abzukühlen beginnt. Nach weiterem zweistündigem Rühren sinkt die Temperatur wieder auf 20°C ab und der Aldehyd kristallisiert in Form von großen glänzenden Plättchen aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit einer Lösung von 10% Thiosulfat und destilliertem Wasser gewaschen und aus Ethylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldeyd beträgt 21,5 g (91%).
Fp.:189°C

2.1.2 Synthese des 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl-alkohols



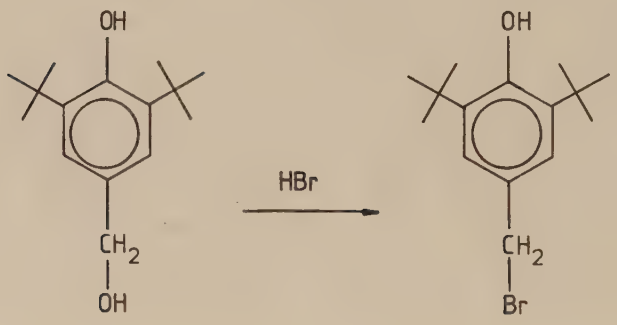
Arbeitsvorschrift[22,23]:

9 g (38,5 mMol) 3,5 Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd werden in 90 ml Methanol suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 1,5 g (40 mMol) Natriumborhydrid in 15 ml 0,1 N Natronlauge versetzt. Dann bleibt der Ansatz 12 Std. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird er in Wasser gegossen, wobei der Alkohol ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch Umkristallisation aus Petrolether (90-100°C) gereinigt.

Ausbeute: 8,6 g (95 % d.Th.)

Fp.: 136-138°C

2.1.3 Synthese des 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenols



Arbeitsvorschrift[24]:

Durch eine Suspension von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzylalkohol (118 g; 0,5 Mol) in 300 ml n-Pentan wird bei Raumtemperatur solange Bromwasserstoff geleitet, bis sich der ganze Festkörper gelöst hat. Die Lösung wird dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf 300 ml eingeengt. Im Kühlschrank bei -5°C kristallisiert das 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol langsam in Form von hellgelben Plättchen aus.

Ausbeute: 100 g (74% d.Th.)

Fp.: 52-54°C

2.1.4 Synthese von N-Benzyl-acetamid

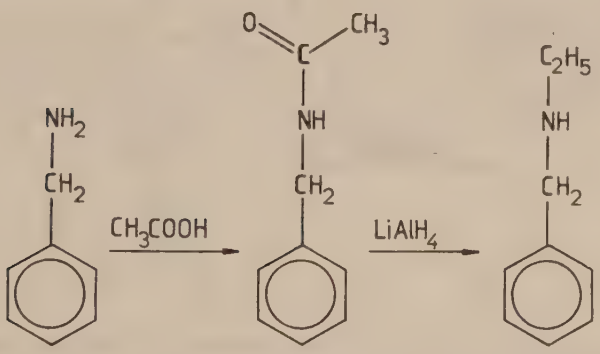
Arbeitsvorschrift[19]:

107 g (1 Mol) Benzylamin werden vorsichtig im Eisbad mit 72 g (1,2 Mol) Eisessig gemischt und anschließend drei Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reinigung des entstandenen N-Benzyl-acetamids erfolgt durch Destillation unter Vakuum.

$Kp_{0,4}$: 115°C

Fp.: 61-63°C

Ausbeute: 147 g (88%)



2.1.5 Synthese von N-Ethyl-benzylamin

Arbeitsvorschrift[20]:

Zu einer Suspension von 20 g (0,5 Mol) von Litiumaluminiumhydrid in 500 ml absolutem Ether gibt man vorsichtig unter ständigem Rühren 99,3 g (0,67 Mol) N-Benzyl-acetamid zu. Anschließend wird eine weitere Stunde am Rückfluß gekocht. Dann kühlt man mit Eiswasser und hydrolisiert der Reihe nach mit 20 ml Wasser, 20 ml 15prozentiger Natronlauge und 60 ml Wasser. Nachdem der Ether abdestilliert ist, erfolgt die Reinigung durch Destillation unter Vakuum.

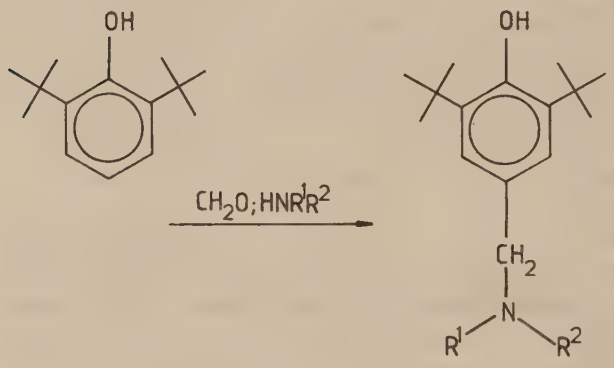
$Kp._{9}$: 75°C

Ausbeute: 90 g (91%)

2.2 Darstellung der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole

Für diese Verbindungen wurden zwei verschiedene Synthesewege gewählt:

2.2.1 Syntheseweg 1:

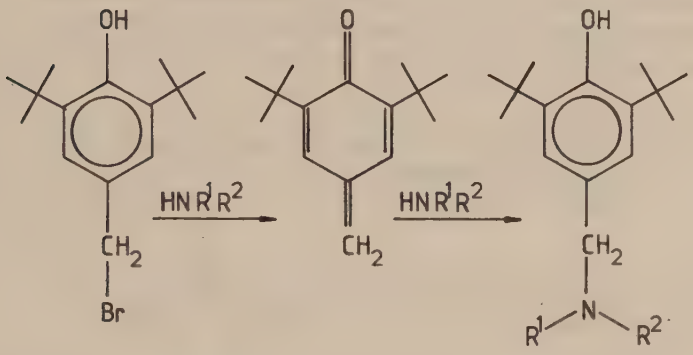


Arbeitsvorschrift[10,11]:

Zu einer Lösung von 103 g (0,5 Mol) von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol in 500 ml Ethanol werden langsam bei Raumtemperatur 1,38 Mol des jeweiligen Amis in 25 prozentiger wässriger Lösung zugetropft. Diese Mischung wird anschließend auf 0°C abgekühlt und es werden 75 g (0,93 Mol CH_2O) 37 prozentiges Formalin innerhalb von 30 Minuten tropfenweise zugegeben. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend drei Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Ganze in kaltes Wasser geschüttet und das entstandene Öl abgetrennt. Aus einer Lösung des Öles in n-Pentan wird durch Einleiten von Bromwasserstoff das entsprechende Hydrobromid ausgefällt, aus welchem in mit n-Pentan überschichtetem Methanol das 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol mit wässrigem Na_2CO_3 frei gesetzt wird. Die weitere Reinigung erfolgt

durch Umkristallisieren aus Petrolether 30/50.
Bei der Verbindung 12 mußte aus den in Teil A beschriebenen Gründen auf eine Reinigung über die Stufe des Ammoniumsalzes verzichtet werden.

2.2.2 Syntheseweg 2 :

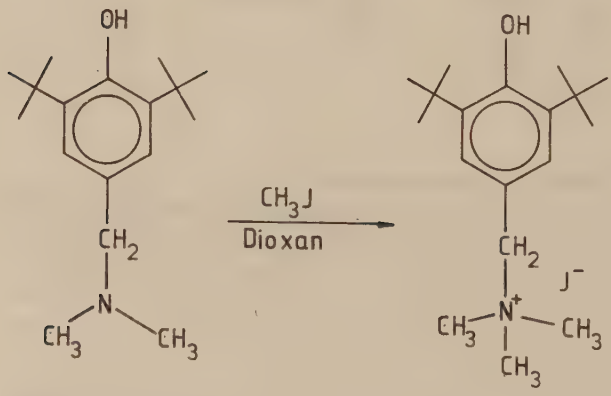


Arbeitsvorschrift für aliphatische Amine[14]:
Zu einer Lösung von 0,01 Mol 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butylphenol in 10 ml Benzol wird bei 0-5°C langsam unter Rühren eine Lösung von 0,02-0,03 Mol des Amins in 20-30 ml Benzol zugegeben. Die Mischung wird eine weitere Stunde gerührt, bevor der sich bildende Niederschlag abgesaugt wird. Vor dem Abdestillieren des Benzols wird die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird entweder aus Petrolether umkristallisiert oder in das Hydrobromid überführt, aus welchem das 4-[(Mono-bzw. Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butylphenol mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt werden kann.

Arbeitsvorschrift für aromatische Amine[15]:

Eine Lösung von 0,01 Mol 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol und 0,01 Mol des aromatischen Amins in 25 ml Isopropanol werden auf 60-70°C erhitzt und 2-3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und das entstandene Hydrobromid wird mit Petrolether gewaschen. Die gewünschte Verbindung wird daraus durch Behandeln mit Natriumcarbonat gewonnen und anschließend aus Petrolether 30/50 umkristallisiert. Für den Fall, daß das 4-Brommethyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol vorzugsweise mit dem Isopropanol reagiert, kann auch Dioxan als Lösungsmittel verwendet werden.

2.3 Synthese von 4-[(Tri-methyl-ammonium)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol



Arbeitsvorschrift[18]:

3,95 g (0,01 Mol) 4-[(Di-methyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden in 20ml Dioxan mit 2,13 g (0,015 Mol) Methyljodid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Aceton.

Ausbeute: 5,1 g (84%)

Fp.:202-204°C (Lit.188-196°C)

Tabelle 13: Analytische Daten der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl]-2,6-di-tert.-butyl-phenole

Verb.	Summen-formel	Fp. (°C) Ausb. (%)		Elementaranalyse %C	%H	%N
1	$C_{19}H_{33}NO$	55-56	Ber.	78,29	11,41	4,81
		51	Gef.	77,44	12,03	4,77
2	$C_{21}H_{29}NO$	104-106	Ber.	80,98	9,38	4,49
		70	Gef.	80,81	9,57	4,48
4	$C_{19}H_{33}NO$	42-43	Ber.	78,29	11,41	4,81
		79	Gef.	78,56	11,17	4,71
5	$C_{23}H_{33}NO$	88-89	Ber.	81,37	9,80	4,13
		72	Gef.	82,38	10,32	4,21
6	$C_{24}H_{35}NO$	79-81	Ber.	81,53	9,98	3,96
		58	Gef.	81,85	10,08	3,92
7	$C_{23}H_{33}NO$	49-50	Ber.	81,37	9,80	4,13
		46	Gef.	81,65	10,15	4,43
8	$C_{24}H_{35}NO$	87-88	Ber.	81,53	9,98	3,96
		54	Gef.	82,23	10,23	4,02

Fortsetzung Tabelle 13:

Verb.	Summenformel	Fp. (°C) Ausb. (%)		Elementaranalyse %C	%H	%N
9	$C_{25}H_{37}NO$	58-60	Ber.	81,69	10,15	3,81
		28	Gef.	82,51	10,42	3,86
10	$C_{19}H_{31}NO_2$	93-94	Ber.	74,71	10,23	4,59
		72	Gef.	73,96	10,31	4,59
11	$C_{20}H_{32}NO_2$	67-69	Ber.	75,43	10,13	4,40
		54	Gef.	75,93	10,60	4,41
12	$C_{21}H_{35}NO$	39-41	Ber.	79,50	11,04	4,42
		49	Gef.	80,38	11,63	4,46
13	$C_{19}H_{31}NO$	109-110	Ber.	78,89	10,73	4,84
		53	Gef.	79,22	11,14	4,86
14	$C_{20}H_{35}NO$	47-49	Ber.	78,63	11,55	4,58
		61	Gef.	79,41	11,78	4,65
15	$C_{18}H_{32}JNO$	202-204	Ber.	53,33	7,95	3,46
		84	Gef.	53,58	7,92	3,49

3.0 Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung

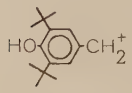
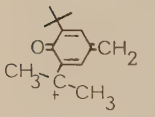
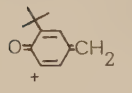
3.1 IR-Spektren

Tabelle 14: Daten zu den IR-Spektren (CCl_4): Wellenzahl $[cm^{-1}]$ Intensität

Zuordnung / Verb.	OH-Valenzschwingung	Arom.u.aliph.CH-Valenzschwingung	C-CStreckschwingung
5	3600 s	2750-3080 ss	1600 ss
			1570 w
			1500 ss
7	3600 s	2700-3080 ss	1600 w
			1500 m
8	3600 s	2700-3100 ss	1600 w
			1500 m
9	3600 s	2600-3080 ss	1600 w
			1500 m
11	3600 s	2600-3100 ss	1600 w
12	3600 s	2550-3080 ss	1600 w
13	3600 s	2700-3080 ss	1600 w
14	3600 s	2800-3080 ss	1600 w

3.2 Massenspektroskopische Daten

Tabelle 15: Zugeordnete m/e Werte und relative Intensitäten[%]

Verb. / Fragment		5	6	7	8	9	11	12	14
M^+	gef.	339/35	353/17	339/39	353/8	367/3	319/22	317/8	305/6
	ber.	339,53	353,55	339,53	353,55	367,58	319,48	317,52	305,51
M^+-CH_3					338/2	352/6		302/18	290/14
$M^+-C_4H_9$		282/5		282/7			262/6	260/2	
		219/100	219/72	219/95	219/50	219/34	219/100	219/46	219/72
		203/15	203/26	203/19	203/23	203/16	203/22	203/12	203/12
		161/10	161/27	161/8	161/40	161/30	161/22	161/13	161/16
$\overset{+}{H}NR^1R^2$		121/57	135/70	121/27	134/40	149/4	101/22	98/16	
$^+NR^1R^2$				120/100		148/5	100/96		
$\overset{+}{Amin}-CH_3$		106/25	120/66			134/66			
$C_7H_7^+$		91/6	91/29	91/100	91/100	91/100	91/14		
$C_4H_9^+$					57/12	57/22	57/62	57/11	57/22

3.3 ^{1}H-NMR Daten

Tabelle 16: ^{1}H-NMR Daten der 4-[(Mono-bzw.Di-organyl-amino)-methyl] -2,6-di-tert.-butyl-phenole (90 MHz ; $CDCl_3$)

a) Verbindung 5:

ppm	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
6,6-7,2	Multipl.		5H (phenyl)
7,0	Sing.		2H (meta)
5,1	Sing.		1H (OH)
4,4	Sing.		2H (methylen)
3,3-3,5	Quart.	7	2H (ethyl)
1,4	Sing.		18H (tert.butyl)
1,1-1,2	Tripl.	7	3H (ethyl)

b) Verbindung 6:

ppm	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
6,4-7,1	Multipl.		4H (phenyl) +2H (meta)
5,1	Sing.		1H (OH)
4,4	Sing.		2H (methylen)
3,2-3,5	Quart.	7	2H (ethyl)
2,3	Sing.		3H (methyl)
1,4	Sing		18H (tert.butyl)
1,1-1,2	Tripl.	7	3H (ethyl)

c) Verbindung 7:

ppm	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
7,22-7,38	Multipl.		5H (phenyl)
7,14	Sing.		2H (meta)
5,08	Sing.		1H (OH)
3,47	Sing.		2H (CH_2)
3,45	Sing.		2H (CH_2)
2,2	Sing.		3H (CH_3)
1,44	Sing		18H (tert.butyl)

d) Verbindung 9:

ppm	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
7,2-7,5	Multipl.		5H (phenyl) +2H (meta)
5,0	Sing.		1H (OH)
3,55	Sing.		2H (methylen)
3,50	Sing.		2H (methylen)
2,7-3,2	Sept.	6,6	1H (iso-prop.)
1,4	Sing.		18H (tert.butyl)
1,0-1,1	Dubl.	6,6	6H (iso-prop.)

e) Verbindung 10:

ppm	Multiplizität	Zuordnung
7,09	Sing.	2H (meta)
5,2	Sing.	1H (OH)
3,67-3,77	Multipl.	4H (morph.)
3,4	Sing.	2H (methylen)
2,4-2,5	Multipl.	4H (morph.)
1,4	Sing.	18 (tert.butyl)

f) Verbindung 11:

ppm	Multiplizität	Zuordnung
7,1	Sing.	2H (meta)
5,1	Sing.	1H (OH)
3,6-3,8	Multipl.	Ringprotonen
3,4	Sing.	2H (methylen)
2,6-2,9	Multipl.	Ringprotonen
1,4	Sing.	18H (tert.butyl)
1,2	Sing.	3H (methyl)
1,1	Sing.	3H (methyl)

g) Verbindung 12:

ppm	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Zuordnung
7,1	Sing.		2H (meta)
5,08	Sing.		1H (OH)
3,82-3,97	Dubl.	13,5	1H (methylen)
3,16-3,31	Dubl.	13,5	1H (methylen)
1-2,7	Multipl.		9H (piperidin)
1,46	Sing.		18H (tert.butyl)
1,15-1,22	Dubl.	6,16	3H (methyl)

h) Verbindung 13:

ppm	Multiplizität	Zuordnung
7,14	Sing.	2H (meta)
5,06	Sing.	1H (OH)
3,55	Sing.	2H (methylen)
1,8	Sing.	2H (azeridin)
1,44	Sing.	18H (tert.butyl)
1,28	Sing.	3H (methyl)
1,25	Sing.	3H (methyl)

i) Verbindung 14:

ppm	Multiplizität	Zuordnung
7,1	Sing.	2H (meta)
5,0	Sing.	1H (OH)
3,4	Sing.	2H (methylen)
2,1	Sing.	3H (methyl)
1,4	Sing.	18H (tert.butyl)
1,1	Sing.	9H (tert.butyl)

4.0 ESR-spektroskopische Daten der untersuchten Phenoxyle und die Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 17: ESR-Parameter in Gauß und Geschwindigkeitskonstanten k in MHz (Toluol)

a) Verbindung 1'

T [°C]	-40	-20	0	RT	40	60	80
$\overline{a_H}$	12,34	12,12	12,00	11,85	11,67	11,56	11,50
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,84	1,80	1,82	1,83	1,88	1,87	1,88

T [°C]	100	120	140
$\overline{a_H}$	11,36	11,26	11,13
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,90	1,89	2,02

b) Verbindung 2'

T [°C]	-40	-20	0	RT	40	60	80
$\overline{a_H}$	12,6	12,4	12,2	12,0	11,9	11,75	11,5
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,53	1,54	1,56	1,61	1,63	1,66	1,69

T [°C]	100	120	140
$\overline{a_H}$	11,45	11,35	11,2
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,73	1,73	1,76

c) Verbindung 3'

T [°C]	-100	-80	-70	-60	-50	-40	-30
$\overline{a_H}$	11,82	11,60	11,55	11,41	11,40	11,30	11,30
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,72	1,75	1,75	1,78	1,76	1,77	1,79
k		17,5	30	52,5	70	110	150

T [°C]	-20	0	RT	40	60	80	100
$\overline{a_H}$	11,16	11,03	10,93	10,84	10,78	10,70	10,65
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,80	1,87	1,84	1,85	1,88	1,89	1,92
k	200						

T [°C]	120	140	160
$\overline{a_H}$	10,58	10,49	10,43
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,92	1,94	1,94

d) Verbindung 4'

T [°C]	-80	-70	-65	-60	-40	-20	0
$\overline{a_H}$	12,85	12,85	12,8	12,85	12,60	12,37	12,17
$\frac{a_N+a_m}{2}$				1,48	1,51	1,55	1,60

T [°C]	RT	40	60	80	100	120	140
$\overline{a_H}$	12,08	11,94	11,80	11,66	11,52	11,38	11,35
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,63	1,65	1,68	1,70	1,73	1,75	1,77

e) Verbindung 5'

T [°C]	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40
$\overline{a_H}$	14,38	14,40	14,28	14,20	14,13	14,05	13,91
a_H^1	13,55	13,57					
a_H^2	15,20	15,22					
a_N	0,42	0,43	0,45	0,45	0,5	0,52	0,58
a_m	1,62	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
k	3,2-4	6-7	19-21	25-28	65-75	110-170	170-250

T [°C]	-30	-20	0	RT	40	60	80
$\overline{a_H}$	13,85	13,75	13,55	13,35	13,21	13,05	12,93
a_N	0,58	0,65	0,72	0,75	0,8	0,85	0,92
a_m	1,67	1,7	1,68	1,7	1,75	1,75	1,72

T [°C]	100	120	140
$\overline{a_H}$	12,75	12,6	12,48
a_N	0,98	1,0	1,05
a_m	1,75	1,83	1,85

f) Verbindung 6'

T [°C]	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40
$\overline{a_H}$	14,35	14,3	14,25	14,1	14,0	13,93	13,7
$a_H{}^1$	13,45	13,40					
$a_H{}^2$	15,25	15,18					
a_N	0,4	0,45	0,5	0,53	0,55	0,6	0,66
a_m	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
k	4-5	5,5-6	7-8	45-50	50-55	140-170	220-280

T [°C]	-30	-20	0	RT
$\overline{a_H}$	13,71	13,6	13,3	13,1
a_N	0,68	0,7	0,8	0,85
a_m	1,67	1,65	1,65	1,65

g) Verbindung 7'

T [°C]	-80	-60	-50	-40	-30	-20	-10
$\overline{a_H}$	11,98	11,77	11,70	11,57	11,45	11,35	11,25
$a_H{}^1$			12,60	12,44	12,40	12,22	12,15
$a_H{}^2$			10,80	10,70	10,50	10,48	10,35
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,62	1,67	1,67	1,70	1,71	1,74	1,75
k						3,2-3,6	4,4-4,7

T [°C]	0	10	RT	40	60	80	100
$\overline{a_H}$	11,15	11,07	10,99	10,85	10,75	10,62	10,52
a_H^1	13,29						
a_H^2	10,30						
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,76	1,77	1,80	1,81	1,84	1,87	1,89
k	7-7,5	11-11,4	15-18	31-35	70-80	110-130	170-200

h) Verbindung 8'

T [°C]	-95	-90	-83	-70	-54	-44	-35
$\overline{a_H}$	12,80	12,70	12,65	12,50	12,35	12,25	12,1
a_H^1	18,6	18,4					
a_H^2	7,0	7,0					
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,5	1,5	1,5	1,55	1,57	1,59	1,6
k			60-90	150-170	250-290	360-380	470-490

T [°C]	-25	-17	0	RT	40	60	80	100
$\overline{a_H}$	12,0	11,9	11,7	11,55	11,4	11,25	11,1	11,0
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,62	1,65	1,65	1,70	1,70	1,75	1,75	1,80
k	600-650	750-800						

i) Verbindung 9'

T [°C]	-79	-70	-64	-60	-55	-50	-45
$\overline{a_H}$	12,8	12,7	12,65	12,58	12,55	12,55	12,43
a_H1	18,7	18,5	18,45	18,25	18,15	18,0	17,9
a_H2	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	6,9	6,9
$\frac{a_N+a_m}{2}$		1,52	1,55	1,56	1,55	1,56	1,59
k				7,5-8,5		13-15	

T [°C]	-30	-15	3	13	30	39	50
$\overline{a_H}$	12,25	12,1	11,9	11,8	11,65	11,58	11,48
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,64	1,68	1,70	1,72	1,73	1,77	1,78
k	30-50	80-100	140-150	180-200	280-320	350-390	460-500

T [°C]	60	70	80	100	120
$\overline{a_H}$	11,4	11,3	11,2	11,1	10,95
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,78	1,79	1,80	1,83	1,85
k	580-620	750-830			

j) Verbindung 10'

T [°C]	-100	-80	-60	-40	-20	0	RT
$\overline{a_H}$	11,75	11,6	11,45	11,35	11,2	11,05	11,0
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,7	1,75	1,76	1,80	1,80	1,81	1,83

T [°C]	40	60	80	100	120	140
$\overline{a_H}$	10,9	10,8	10,7	10,55	10,5	10,4
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,85	1,88	1,88	1,90	1,93	1,95

k) Verbindung 11'

T [°C]	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30
$\overline{a_H}$	11,53	11,50	11,48	11,45	11,37	11,35	11,30
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,75	1,75	1,76	1,76	1,78	1,78	1,78

T [°C]	-20	-10	0	10	RT	40	60
$\overline{a_H}$	11,25	11,20	11,15	11,10	11,05	11,0	10,9
a_H^1	11,50	11,45	11,35	11,30	11,25	11,30	11,15
a_H^2	11,0	10,95	10,95	10,90	10,85	10,70	10,65
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,81	1,81	1,83	1,83	1,84	1,85	1,85

T [°C]	80	100	120	140	160	180	200
$\overline{a_H}$	10,80	10,77	10,70	10,60	10,55	10,45	10,35
a_H^1	11,05	11,0	10,95	10,90	10,80	10,70	
a_H^2	10,55	10,50	10,45	10,30	10,30	10,20	
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,88	1,89	1,90	1,90	1,93	1,94	1,95

I) Verbindung 12'

T [°C]	-80	-60	-40	-20	-10	0
$\overline{a_H}$	12,15	12,17	12,15	12,05	12,48	12,0
a_H^1	17,5	17,25	17,0	16,7	16,53	16,4
a_H^2	6,8	7,1	7,3	7,4	7,43	7,6

T [°C]	RT	40	60	80	99	109	120
$\overline{a_H}$	11,90	11,80	11,70	11,60	11,42	11,37	11,27
a_H^1	15,95	15,6	15,25	15,04	14,49	14,31	14,11
a_H^2	7,85	8,0	8,15	8,24	8,35	8,43	8,43
a_H^3	13,35	13,20	13,0				
a_H^4	10,35	10,40	10,40				

T [°C]	130	139	158	179	199	219
$\overline{a_H}$	11,25	11,25	11,17	11,05	10,97	10,87

m) Verbindung 13'

T [°C]	-60	-40	-20	0	RT	40	60
$\overline{a_H}$	14,0	13,85	13,55	13,35	13,25	13,05	12,90
$a_H{}^1$		14,05	13,75	13,60	13,55	13,40	13,30
$a_H{}^2$		13,65	13,35	13,10	12,95	12,70	12,50
a_N	1,0	1,07	1,2	1,3	1,32		
a_m	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

T [°C]	80	100	120	140
$\overline{a_H}$	12,85	12,7	12,6	12,5
$a_H{}^1$	13,3	13,15	13,05	12,95
$a_H{}^2$	12,4	12,25	12,15	12,05
a_m	1,7	1,7	1,7	1,7

n) Verbindung 14'

T [°C]	-90	-80	-70	-51	-40	-30	-20
$\overline{a_H}$	11,8	11,67	11,67	11,67	11,67	11,65	11,65
$a_H{}^1$	17,8	17,61	17,52	17,67	17,17	17,06	16,95
$a_H{}^2$	5,8	5,72	5,82	6,05	6,15	6,24	6,35
$\frac{a_N+a_m}{2}$				1,70	1,71	1,71	1,71
k				0,1-0,2	0,75-0,85	2,2-2,5	4,2-4,8

T [°C]	-12	-7	0	10	20	29	44
$\overline{a_H}$	11,62	11,60	11,61	11,60	11,58	11,57	11,55
a_H1	16,8	16,7	16,6	16,5	16,3	16,22	16,05
a_H2	6,45	6,5	6,7	6,7	6,8	6,92	7,05
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,71	1,72	1,73	1,72	1,73	1,73	1,74
k	6,5–7,5	7,5–8,5	14–16	20–23	27–33	48–52	110–130

T [°C]	56	65	70	77	86	93	105
$\overline{a_H}$	11,50	11,48	11,47	11,45	11,42	11,40	11,37
a_H1	15,85	15,73	15,67	15,56	15,43	15,32	15,16
a_H2	7,15	7,23	7,27	7,35	7,43	7,49	7,60
$\frac{a_N+a_m}{2}$	1,74	1,76	1,76	1,77	1,78	1,78	1,78
k	130–150	140–160	170–180	200–220	240–280	290–310	380–420

o) Verbindung 15'

T [°C]	-60	-40	-20	0	RT	40	60
$\overline{a_H}$	8,93	9,25	9,39	9,60	9,70	9,80	9,87
a_N	2,48	2,32	2,30	2,25	2,20	2,15	2,15
a_m	1,7	1,7	1,7	1,7	1,75	1,75	1,8

T [°C]	80	100
$\overline{a_H}$	9,88	9,90
a_N	2,10	2,10
a_m	1,8	1,8

5.0 Kinetische Daten der ^{1}H-NMR Untersuchungen

Tabelle 18: ^{1}H-NMR-Parameter der Verbindung 13 . Die chemische Verschiebung der Linien $\Delta\nu$ ist auf die Linie 2 bezogen. Die Nummerierung kann der Abbildung 11 auf Seite 27 entnommen werden.

T [K]	263	273	283	293	303	313	323
k [Hz]						1,7-2,3	6,5-7,5
$\Delta\nu^1$ [Hz]	-38	-38	-38,75	-38,75	-39	-39,5	-39,58
$\Delta\nu^3$ [Hz]	+17,3	+16,25	+15,0	+14,1	+13,5	+12,0	+11,06
$\Delta\nu^4$ [Hz]	26,0	+25,5	+24,5	+24,0	+23,1	+22,3	+21,6

T [K]	330	333	343	353	363
k [Hz]	14-16	20-25	45-55	170-230	600-800
$\Delta\nu^1$ [Hz]	-39,78	-39,86	-40,14	-40,42	-40,69
$\Delta\nu^3$ [Hz]	+10,34	+10,03	+9,0	+7,97	+6,93
$\Delta\nu^4$ [Hz]	+21,1	+20,9	+20,1	+19,4	+18,6

C LITERATURVERZEICHNIS

1 H. Günther NMR Spektroskopie Thieme - Verlag
(Stuttgart) 1973

2 E.W.Stone und A.H.Maki, J.Chem.Phys.37, 1326 (1962)

3 K.Scheffler, private Mitteilung

4 K.Scheffler,K.Hieke,P.Schuler u.H.B.Stegmann,
Z.Naturforsch. 31a, 1620 (1976)

5 K.Scheffler u. H.B.Stegmann, Elektronenspinresonanz,
Springer-Verlag, Berlin 1970

6 R.Haller, private Mitteilung

7 G.M.Barrow, Physikalische Chemie
Vieweg, Braunschweig 1971

8 Fieser u. Fieser, Organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1968

9 D' Ans-Lax Bd. III, Springer-Verlag, Berlin 1970

10 T.H.Coffield, A.H.Filbey, G.G.Ecke u.A.J.Kolka,
J.Amer.chem.Soc.79, 5019 (1957)

11 A.A.Volod'kin u. V.V.Ershov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR,
Otdelenie Khimicheskikh Nauk No.2, 342 (1962)

12 L.V.Zolotova u.Yu.A.Bruk, Zh.Org.Khim.8 (2),435 (1972)

13 Yu.A.Bruk, F.Yu.Rachinskii, L.V.Zolotova, M.Z. Borodulina, Zh.Obshch.Khim. 42 (7), 1603 (1972)

14 Yu.A.Bruk u. F.Yu.Rachinskii, Zh.Obshch.Khim. 34 (9),2983 (1964)

15 L.V.Zolotova u. Yu.A.Bruk, Zh.Org.Khim. 8 (8), 1627 (1972)

16 T.Fujisaki, J.Chem.Soc. Japan, Pure Chem.Sec. 77, 727 (1956)

17 T.H.Coffield, U.S. 2,962,531 Nov. 29 ,1960
CA.55, P 22243i
U.S. 3,225,099 Dez. 21,1965
CA. 64, P 9636
U.S. 3,305,483 Feb. 21,1967
CA. 67, P 11331t

18 H.Gross,H.Seibt u. I.Keitel, J.f.prakt.Chemie 317 (6), 890 (1975)

19 H.Amsel u. A.W.Hofmann, Berichte 19, 1286 (1886)

20 Organikum, Deutscher Verlag d.Wissenschaften, Berlin 1975 14.Auflage S.549

21 C.M.Coppinger u. T.W.Campbell, J.Amer.chem.Soc. 75,734 (1952)

22 K.Scheffler,K.Hieke,P.Schuler u. H.B.Stegmann, Z.Naturforsch. 31a, 1620 (1976)

23 M.Agaki u. I.Aoki, Chem.Pharm.Bull.Jap., 10 200 (1962)

24 I.D.Mc Clure, J.Org.Chem., 27, 2365 (1962)

25 D.H.Williams u. I.Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung Thieme-Verlag Stuttgart 1975

26 H.J.Hediger, Infrarotspektroskopie, Akad.Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1971

27 H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der org. Chemie, Springer Verlag 1965

28 Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, Strukturaufklärung org. Verbindungen, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1976

29 H.Booth, "Applications of ^{1}H NMR" in Progress in NMR Spektroskopy Volume 5

30 H.C.Heller u. H.M.Mc Connell, J.Chem.Phys.32, 1535 (1960)

31 K.Scheffler, private Mitteilung

32 W.Bühler, Zulassungsarbeit, Chem.Inst.Univers. Tübingen, Nov.1979

33 I.A.Zlochower, W.R.Miller Jr.u. G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys.42, 3339 (1965)

34 R.W.Fessenden u. S.Ogawa, J.Amer.chem.Soc. 86, 3591 (1964)

35 R.E.Moss, Mol.Phys. 10, 339 (1965)

36 R.W.Fessenden u. R.H.Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147 (1963)

37 B.C.Gilbert u. B.Gill, J.C.S.Perkin II 776 (1979)

38 K.S.Chen u. J.K.Kochi, J.Amer.chem.Soc. 96(5), 1383 (1973)

39 R.W.Kreilick, Mol.Phys. 14(5), 495-499 (1968)

40 F.Bloch, Phys.Rev. 70, 460 (1946)

41 A.Rauk, L.C.Allen u. K.Mislow, Angew.Chem. 82 (12), 453 (1970)
J.M.Lehn, Fort.in d. chem.Forschung, 15,311 (1970)

42 C.H.Bushweller,J.W.O'Neil u. H.S.Bilofsky, Tetrahedron 28, 2697 (1972)

43 C.H.Bushweller, J.W.O'Neil u.H.S.Bilofsky, J.Amer.chem.Soc. 93, 542 (1971)

44 C.H.Bushweller, W.G.Anderson, P.E.Stevenson, D.L.Burkey u. J.W.O'Neil, J.Amer.chem.Soc. 96,3892 (1974)

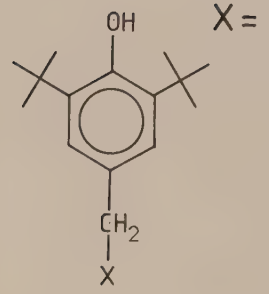
45 F.Meyer u. G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939)

Lebenslauf

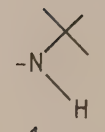
15.12.1952	Geburt in Eislingen/Fils Eltern: Albert Fischer, Schreinermeister Elsbeth Fischer, geb.Hommel, Kaufmann
1960-1964	Grundschule in Eislingen/Fils
1964-1972	Hohenstaufen-Gymnasium in Göppingen
21.6.1972	Reifeprüfung
April 1973	Beginn des Studiums der Fächer Chemie und Physik an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
7.10.1975	Zwischenprüfung in Chemie und Physik
Juni 1977-Dezember1977	Wissenschaftliche Arbeit in Chemie unter Anleitung von Prof.Dr.H.B.Stegmann
Mai 1978	Staatsexamen in Chemie und Physik
Juni1978-Februar 1981	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr.K.Scheffler am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
seit Februar 1981	Studienreferendar am Hohenlohe-Gymnasium in Öhringen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

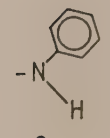
M.Baumann, E.Bayer, Eibhofer, G.Elwert, J.Gelinek, F.Gönnenwein, B.Haas, M.Hanack, W.Hewers, E.Kasper, S.Kemmler-Sack, H.Krüger, E.Lindner,O.Löhr, P.Lorenz, H.Mauder, H.Meier, G.Mertens, E.Müller, H.Naumer, G.Pausewang, H.Pommer, Pracht A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, M.Sauerbier, K.Scheerer,K.Scheffler F.Seelig, G.Staudt, H.B.Stegmann, M.Wagenschein, F.Wahl, U.Weber, H.Wittern



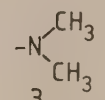
X =



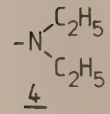
1



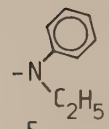
2



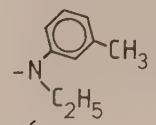
3



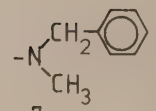
4



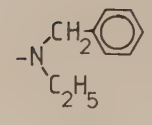
5



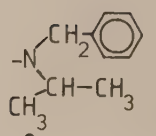
6



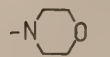
7



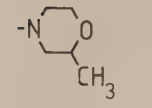
8



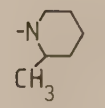
9



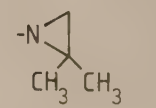
10



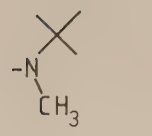
11



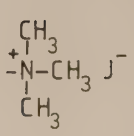
12



13



14



15

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69